D. J. Waters

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR
A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS
E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF
M. K. ZACHERL - Wien

1959
SECHSTES HEFT (SCHLUSSHEFT)
MIT 34 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 25. SEPTEMBER 1959

B.T.H. RESEARCH LABORATORY LIBRARY

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1959

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1959 wird ein Band von etwa 1000 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 732.–, DM 122.–, sfr. 124.90, $ 29.–, £10/7/6 erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Prof. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1959 **Inhaltsverzeichnis** 6. Heft

Seite

Jaecker, J. A., and **F. Schneider.** Determination of the Solubility of Organic Compounds 801

Riley, J. P., and **H. P. Williams.** The Microanalysis of Silicate and Carbonate Minerals. III 804

Riley, J. P., and **H. P. Williams.** The Microanalysis of Silicate and Carbonate Minerals. IV 825

Thomas, R. S. A Convenient Specimen Carrier for Use with the Quartz-Fiber Fishpole Microbalance 831

Bennewitz, R., und **Ingrid Tänzer.** Die komplexometrische Bestimmung von Phosphat im Anschluß an die Verbrennung nach Schöniger ... 835

Dowson, W. M. Studies in Qualitative Inorganic Analysis. XIII 841

Brandstätter-Kuhnert, M., und **A. Kofler.** Zur mikroskopischen Identitätsprüfung und zur Polymorphie der Sexualhormone 847

Pietsch, R. Metallfällungen mit Chlorphenylarsinsäuren 854

Pietsch, R. Metallfällungen mit Carboxy-phenylarsinsäuren 861

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Carrie Weber Junior High School, Port Washington, N. Y., and Queens College, Flushing 67, N. Y.

Determination of the Solubility of Organic Compounds

By

John A. Jaecker and **Frank Schneider**

(Received March 9, 1959)

A knowledge of their solubility in various solvents is of great importance in the study of carbon compounds. In some instances the solubility is one of the properties used for identification of the compound. At other times, it is necessary to ascertain if two crystalline materials which appear different are actually two distinct substances or merely polymorphs of a single compound. Since the solubility is the same for all polymorphic forms of a substance, the determination of this property easily resolves the question. The search for good solvents and determination of solubility are furthermore justified by the fact that the efficiency of purification of a material by recrystallization depends upon the correct choice of a solvent and that the characteristic crystalline form is obtained from certain solvents only.

All of the advantages of observing the behavior of individual particles are lost with the usual procedure of adding the solvent to the sample in a test tube. If only part of the sample dissolves, the question arises whether this is caused by the low solubility of a pure compound or by the presence of a mixture of a soluble and an insoluble substance. At least one additional test is required for a decision. In addition, substances of low solubility usually make it necessary to perform an evaporation test to determine if solution has occurred.

Monkman's[1] use of a gas chamber for the examination of air pollutants suggested a method for not only adding solvent slowly enough to permit observation of the resulting phenomena, but also to obtain the additional information mentioned below. The apparatus is simple and a test requires but a few minutes. In essence, the sample is observed under a lens while it is exposed to a stream of air which has been saturated with the solvent

vapor. Particles which are soluble lose their sharp outlines and appear to melt. When air containing no solvent is then passed over the droplets of solution, the solvent evaporates, and crystals of the solute appear. These may exhibit characteristic shapes.

Table I. Relationship between Solubility and Time of "Liquefaction"

Solute	Solvent							
	Ethanol		Benzene		Ethyl Ether		CCl_4	
β-Naphthol	S	60			VS	4	I	
Hydroquinone	S	60	I		VS	10	I	
Camphor	VS	30	VS	10	VS	20	S	60
Diphenylamine	S	180	VS	15	VS	3	S	60
Dextrose	I		I		I		I	
Resorcinol	VS	5	I		VS	3	I	
Methyl Anisate	S	60	VS	25	S	60	S	120
Urea	S	10	I		I		I	
Thiourea	S	120	I		I		I	

Letters indicate the solubility as given in the literature: S = soluble; VS = very soluble; I = insoluble. The numbers give the time in seconds required for liquefaction; if no number is given, there was no liquefaction within 15 minutes of exposure to the solvent-laden air stream.

Apparatus and Performance of Test

An absorption tube for semimicro combustion makes a satisfactory chamber. A few crystals or particles of the sample were scattered upon the surface of a narrow microscope slide, about 6 to 7 mm wide, which was then placed into the chamber. A lens giving a magnification of 5 to 10 diameters suffices for the observation of the particles upon the slide.

By use of two 3-way stopcocks, air from a pump could be passed either directly to the chamber or first through a gas washing bottle containing the liquid solvent. It is obviously possible to use a manifold stopcock attached to gas washing bottles containing different solvents so that a sample can be subjected to the action of a series of solvents. Of course, exposure to another solvent should not be started before the preceding solvent has been completely removed by passing clean air through the chamber.

The rate of air flow is important. If it is too high, the air does not become saturated with the solvent while passing through one simple gas washing bottle. If the rate is too low, the solvent is brought to the sample too slowly. A rate of 400 to 500 ml air per minute was found to be satisfactory for the solvents listed in Table I.

Results

A series of experiments was performed with all solvents at room temperature; the results are summarized in Table I. The degree of solubility may be correlated to the time required for the solid particles to assume the appearance of liquid droplets. Our experience suggests that a more carefully controlled procedure might permit quantitative or semiquantitative determination of solubility by observation of this time interval. Further experiments are now being carried out along this line.

Another possibility for quantitative measurement presented itself when an experiment was carried out to determine the effect of raising the temperature of the solvent in the gas washing bottle. The bottle was placed into a bath of hot water so that the portion containing the liquid solvent was immersed. It was found that slightly soluble substances which showed no change with air which had passed through cold solvent turned liquid with the heated solvent. This may be caused by two factors: first, the higher concentration of the solvent vapor in the air stream at the higher temperature and, secondly, the higher temperature at which the solvent came into contact with the solute. This is also being investigated in further experiments.

Summary

Estimations of solubility are carried out by observing with a magnifying lens the substance while it is exposed to air laden with vapor of the solvent.

Zusammenfassung

Teilchen der Substanz werden auf einem schmalen Objektträger abwechselnd einem mit dem Dampf des Lösungsmittels beladenen und einem reinen Luftstrom ausgesetzt, während sie durch ein Vergrößerungsglas beobachtet werden. Der zur Verflüssigung erforderliche Zeitraum ist offenkundig durch den Löslichkeitsgrad bedingt.

Résumé

Une petite particule de substance placée sur une petite lame porte-objet est soumise alternativement à un courant d'air chargé de la vapeur du solvant et à un courant d'air pur tandis qu'elle est observée à l'aide d'une loupe. Le temps nécessaire à la liquéfaction dépend évidemment du degré de solubilité de la substance.

Literature

J. L. Monkman, Analyt. Chemistry **27**, 704 (1955).

From the Oceanography Department, The University, Liverpool

The Microanalysis of Silicate and Carbonate Minerals

Part III. Determination of Silica, Phosphorus Pentoxide and Metallic Oxides

By

J. P. Riley and H. P. Williams

With 1 Figure

(Received March 17, 1959)

Methods for the micro-determination of ferrous iron, water and carbon dioxide in minerals have been published in the first two papers of this series[1,2]. This paper describes the micro-determination of the ten other major component oxides which are normally estimated in silicate and carbonate rocks and minerals. Certain of the procedures used are scaled down versions of the macro-methods presented by one of us *(J. P. R.)* in an earlier communication[3]. In a number of cases, viz., TiO_2, Fe_2O_3[0], MnO and CaO, the sensitivity of the macro-methods was too low for satisfactory scaling down; new and more sensitive reagents have been used for the determination of these elements.

Procedures Employed

The analysis is carried out in two parts:

1. Silica is determined in a 5-mg sample, which is decomposed by fusion with sodium hydroxide in a silver crucible at 750–800°. The residue is dissolved in water and acidified, and silica is estimated photometrically in an aliquot by a molybdenum blue method[4].

2. Metallic oxides and phosphorus pentoxide. The rock or mineral sample (ca. 25 mg) is decomposed by evaporation with a mixture of perchloric and hydrofluoric acids. After fuming off the perchloric acid to remove fluoride, the residue is dissolved in dilute perchloric acid and diluted to 50 ml. The volumes of this solution (Solution B) which are used for the determination of the various metallic oxides and phosphorus

pentoxide are shown in Table I. In each case the determination is carried out in duplicate.

Table I. Volume of solution B used for determinations

Oxide determined	Vol. of solution B ml	Approximate corresponding wt. of sample mg
TiO_2	2×1	2×0.5
Fe_2O_3	2×1	2×0.5
Al_2O_3	2×2	2×1.0
MnO, CaO and MgO	25	12.5
Na_2O and K_2O	2×2	2×1.0
P_2O_5	2×3	2×1.5
Total...	43	21.5

1. Titanium dioxide is determined spectrophotometrically with phenylfluorone in the presence of diamino-ethane-tetra-acetic acid which suppresses the interference of zirconium[5]. Phenylfluorone has the highest sensitivity of all recorded reagents for titanium [molecular extinction of the titanium phenylfluorone complex at 560 nm = 62,400 (1 nm = $= 10^{-9}$ m)]. It is reasonably free from interference by other elements, but large amounts of antimony, molybdenum, vanadium and tin interfere.

2. Total iron oxide is determined photometrically as the red complex formed between ferrous iron and sulphonated bathophenanthroline. This reagent gives approximately $2^1/_2$ times the sensitivity of the dipyridyl reagent used in the macro-procedure. (Molecular extinction of the complex at 536 nm = 22,400 compared with 9,200 at 522 nm for the dipyridyl complex.)

3. Aluminium oxide is determined, after complexing iron as the dipyridyl complex, by extracting with a solution of 8-hydroxyquinoline in chloroform. The optical density of the yellow solution of the aluminium oxinate is measured. Titanium interferes slightly and a correction is made for its presence. If much titanium is present (over 5% TiO_2) it is better to remove it by a preliminary extraction with 8-hydroxyquinaldine[6].

4. Calcium and magnesium oxides. Interfering elements are removed by chloroform extraction of their complexes with 8-hydroxyquinoline in a continuous extractor; manganese is not removed. The calcium in the purified solution is titrated with diamino-ethane-tetra-acetic acid using Calcon[7] as an indicator. Total calcium + magnesium is determined by titration of the buffered extracted solution with diamino-ethane-tetra-acetic acid using Eriochrome Black T as indicator.

5. Manganese oxide is determined spectrophotometrically in the extracted solution B using formaldoxime in a solution buffered to ca. p_H 10. This reagent, which forms a red complex with manganese (molecular extinction at 454 nm = 10,900), gives approximately five times the sensitivity of the permanganate method of *Nydahl*[8].

6. Sodium and potassium oxides are determined by means of a flame photometer. Interfering elements are removed from Solution B by passing it through a column of anion-exchange resin in its citrate form. Ammonium sulphate is added as a spectroscopic buffer and to reduce interference from calcium.

7. Phosphorus pentoxide is determined spectrophotometrically by a single solution molybdenum blue method[9].

Spectrophotometry

A Unicam S. P. 500 spectrophotometer, with matched 1- and 4-cm cells, was used in the work described below. The cell length and volume of solution taken for a determination should be adjusted so as to obtain, if possible, optical density readings lying in the range 0.3–0.75. The instrument should be set to 100% transmission with distilled water in the compensating cell. The optical densities given in the experimental section for each spectrophotometric determination should be taken only as a guide to the values to be expected: the actual values found will vary slightly from one spectrophotometer to another.

In order to increase the precision of the analysis, spectrophotometric determinations should be made in duplicate and for silica in quadruplicate. The optical density of each solution should be measured several times and the readings averaged.

Flame Photometry

An EEL flame photometer was employed in this work. Gelatine filters were used to isolate the desired spectral lines (5890 Å and 5896 Å for sodium and 7665 Å and 7699 Å for potassium).

Determination of Silica

Reagents

1. Sodium hydroxide pellets. Store in a well-closed polyethylene bottle.
2. Sulphuric acid 0.25 *N*. Dilute 7.0 ml of concentrated sulphuric acid to 1 l.
3. Sulphuric acid, 25% v/v.
4. Acid molybdate solution. Dissolve 2 g of ammonium molybdate in ca. 70 ml of water, add 6 ml of concentrated hydrochloric acid and dilute to 250 ml. Store in a Pyrex bottle.
5. Oxalic acid solution, 10% w/v.

6. Metol-sulphite reagent. Dissolve 3 g of anhydrous sodium sulphite in ca. 230 ml of water, add 5 g of metol (*p*-methylaminophenol sulphate) and shake until dissolved. Dilute to 250 ml and filter if necessary.

7. Reducing solution. Mix 85 ml of metol-sulphite reagent with 50 ml of 10% oxalic acid, add, while cooling, 100 ml of 25% sulphuric acid and dilute to 250 ml. Prepare the reagent as required.

Preparation of Standard Silica Solution

Weigh out accurately ca. 5 mg of "Specpure" silica (ignited at 900°) into a 4-ml silver crucible and add one pellet of sodium hydroxide (ca. 0.28 g). Support the covered crucible in a triangle of silver wire contained in a 25-ml silver crucible. Cover the latter with its lid and place it in a muffle furnace at 750–800° for 10 minutes. Add about 15 ml of water to the large silver crucible, and with a silver or nickel rod turn the smaller silver crucible onto its side. Warm on the waterbath to complete the solution of the fused mass. Quantitatively transfer the solution through a polyethylene funnel to a 100-ml graduated flask containing 20 ml of 0.25 *N* sulphuric acid. Rinse the crucibles and lids with water and then scour them with a further 20 ml of the acid, using a polyethylene policeman. Transfer the washings to the graduated flask, dilute to volume and mix well. This solution contains ca. 50 μg SiO_2/ml.

Preparation of Solution A for the Determination of Silica

Weigh out accurately about 5 mg of the mineral or rock sample (dried at 110°) into a 4-ml silver crucible, add 1 pellet of sodium hydroxide (ca. 0.28 g), and treat it as described above for the preparation of the standard silica solution. The resultant solution is Solution A. In the same way carry out a reagent blank, omitting the sample.

Determination of Silica

Treatment of Apparatus

Allow all the graduated flasks to be used for the determination of silica to stand overnight filled with a 1 : 1 mixture of concentrated nitric and sulphuric acids. Rinse them well with distilled water, drain, but do not allow them to become dry.

Spectrophotometry

Pipette 4 ml of solution A into a 100-ml graduated flask (for rocks having $< 40\%$ SiO_2, a proportionately larger volume of solution A should be used). Add 10–15 ml of water and 10 ml of the acid-molybdate solution from a tilt measure. After 15 ± 2 minutes, add 15 ml of the reducing solution from a tilt measure and dilute to 100 ml. After at

least 12 hours measure the optical density of the solution at 812 nm in a 1-cm cell. Carry out a blank determination using the appropriate volume of the fusion blank solution. Standardise the method using 4 ml of the standard silica solution. If the rock sample has $< 40\%$ SiO_2 and volumes of solution A, other than 4 ml are used, a reagent blank determination with 4 ml of the fusion blank solution must be carried out to correct the optical density of the standard silica solution.

For greater accuracy, standards, determinations and blanks should be run in triplicate, and the optical density of each solution measured at least three times. The percentage of silica is calculated from the average values. 200 μg of SiO_2 give an optical density at 812 nm of ca. 0.732 (after deduction of reagent blank of ca. 0.004).

Calculation

$$\text{Optical density for } 200\,\mu g\ SiO_2 = \frac{\text{Optical density of standard } SiO_2{}^* \times 5}{\text{mg of } SiO_2 \text{ taken}}.$$

$$\%\ SiO_2 \text{ in mineral} = \frac{\text{optical density of unknown}^* \times 2000}{\text{optical density for } 200\,\mu g\ SiO_2{}^* \times \text{ml of soln. A} \times \text{mg of sample}}.$$

Preparation of Solution B

This solution is used for the determination of TiO_2, $Fe_2O_3{}^0$, Al_2O_3, MnO, CaO, MgO, Na_2O, K_2O and P_2O_5.

Reagents

Hydrofluoric acid 40% A. R.
Perchloric acid 60% A. R.

Cleaning of Platinum Crucibles

Platinum crucibles which have been used for conventional rock analysis should be cleaned by fusion with potassium pyrosulphate, and then repeatedly treated with boiling water.

Procedure

Weigh out accurately about 25 mg of the powdered mineral or rock sample (dried at 110°) into a 25-ml platinum crucible. Moisten the sample with 0.5 ml of perchloric acid and add 4 ml of hydrofluoric acid. Heat the covered crucible on the waterbath overnight. On the following morning remove the crucible lid, and evaporate the hydrofluoric acid on the waterbath. When no further acid fumes are visible, place the

* Less corresponding reagent blank.

crucible under a Vitreosil infra red heater and evaporate almost to dryness. Add a further 0.5 ml of perchloric acid and repeat the evaporation. Finally, add 0.5 ml of perchloric acid from a pipette and 15 ml of water. Heat the covered crucible on the water bath and stir occasionally with a platinum rod until the residue has dissolved. If it will not dissolve, transfer it quantitatively to a 100-ml transparent silica flask, add 20 ml of water, and boil until the solution is free from solid. Transfer the cold solution to a 50-ml graduated flask and dilute to volume. This is solution B. Prepare a reagent blank solution in the same way, omitting the sample. This is solution C.

A few minerals such as zircon, staurolite and tourmaline are not easily attacked by hydrofluoric and perchloric acids, and remain as gritty particles in the crucible after solution of the cake. If the sample for analysis contains minerals of this type, the opening up should be carried out as described by *Riley*[3], using hydrofluoric and perchloric acids under pressure at 150°, in a polytetrafluoroethylene tube.

The determination of the alkali metals should be carried out as soon as possible after the preparation of solution B, in order to prevent contamination of the solution by alkali metals leached from the flasks.

Determination of Titanium Dioxide

Titanium is determined spectrophotometrically in solution B as the red complex formed with 9-phenyl-2,3,7-trihydroxyfluorone (phenylfluorone). Interference of ferric iron is prevented by reduction with ascorbic acid; the addition of diamino-ethane-tetra-acetic acid inhibits the interference of zirconium.

Reagents

1. Ascorbic acid.

2. Diamino-ethane-tetra-acetic acid-acetic acid reagent. Add 50 ml of glacial acetic acid to about 400 ml of water. Dissolve 0.05 g of the disodium salt of diamino-ethane-tetra-acetic acid in the solution and dilute to 500 ml.

3. Gum solution. Boil 0.4 g of gum acacia in 250 ml of water, filter the hot solution.

4. Phenylfluorone reagent. Dissolve 0.05 g of phenylfluorone in ca. 70 ml of ethyl alcohol containing 5 ml of 2 *N* sulphuric acid. Dilute to 100 ml. The working reagent is prepared by mixing 20 ml of this stock solution with 200 ml of ethyl alcohol and diluting to 250 ml with water.

5. Standard titanium solution. Weigh into a platinum crucible 0.0500 g of "Specpure" titanium dioxide, add 5 ml of perchloric acid and 10 ml of hydrofluoric acid. Heat the covered crucible on the waterbath until all the titanium dioxide has dissolved, remove the crucible lid and evaporate until no further fumes of hydrofluoric acid are evolved. Place the crucible under an infra red heater and allow the perchloric acid to fume vigorously for 20 minutes. When cold dilute to 1 l. This stock solution contains 50 μg of TiO_2/ml. Prepare from it, as required, a solution containing 5 μg TiO_2/ml.

Procedure

Pipette 1 ml of solution B (containing not more than 10 μg TiO_2) into a 10-ml graduated flask, add 0.5 ml of diamino-ethane-tetra-acetic acid-acetic acid reagent and 1 ml of gum solution. Add 1–2 mg of ascorbic acid from a micro-spatula and mix thoroughly. Add 5 ml of the dilute phenylfluorone reagent, shake, and after ca. 1 minute, dilute to volume. Measure the optical density of the solution in a 1-cm cell at 560 nm within 30 minutes. Determine the reagent blank using 1 ml of solution C. Calibrate the method using 1 ml of the standard titanium solution containing 5 μg TiO_2/ml. Beer's law is obeyed up to 10 μg TiO_2. 5 μg of TiO_2 give an optical density at 560 nm of ca. 0.390 (after deduction of reagent blank, ca. 0.018). After use, the 10-ml graduated flasks should be rinsed with water and cleaned with concentrated nitric acid, as they tend to become stained.

Calculation

$$\% \, TiO_2 \text{ in mineral} = \frac{\text{Optical density of sample}^* \times 25}{\text{Optical density of 5 } \mu\text{g } TiO_2 \text{ standard}^* \times \text{mg of sample taken}}$$

Determination of Alumina

Alumina is determined photometrically in Solution B. It is extracted with a solution of 8-hydroxyquinoline in chloroform after buffering to p_H 4.9–5 and complexing iron as the ferrous-dipyridyl complex. The absorption of the aluminium complex is measured at 410 nm. A small correction is necessary for interference by titanium. If considerable amounts of elements forming chloroform soluble quinolinolates at p_H 5, or more than 5% of TiO_2, are present in the sample, they should be removed by a preliminary extraction with 8-hydroxyquinaldine (see Part IV of this series, page 825).

Reagents

1. Hydroxyammonium chloride, 25% w/v.
2. Sodium acetate (0.5 *N*). Dissolve 17.0 g of sodium acetate trihydrate in water and dilute to 250 ml.
3. Dipyridyl solution. Dissolve 0.2 g of 2,2′-dipyridyl in 100 ml of 0.2 *N* hydrochloric acid.
4. Beryllium sulphate. Dissolve 4 g of beryllium sulphate tetrahydrate in water and dilute to 100 ml.

Complexing reagent. Mix 50 ml 0.5 *N* sodium acetate, 5 ml of hydroxyammonium chloride, 10 ml of beryllium sulphate solution and 20 ml of dipyridyl solution. Dilute to 100 ml.

* Less corresponding reagent blank.

5. Chloroform B. P.

6. 8-hydroxyquinoline reagent. Prepare a 0.5% w/v solution of 8-hydroxyquinoline in chloroform. Store the solution in an amber glass bottle at 0°.

7. Standard aluminium solution. Dissolve 0.1058 g of "Specpure" aluminium (99.99% Al) in a slight excess of dilute hydrochloric acid and dilute to 2 l. This solution contains the equivalent of 100 μg Al_2O_3/ml.

Procedure

Place 10 ml of water in a 50-ml, stoppered separating funnel, add from a pipette 2 ml of solution B (1 ml if the sample contains more than 20% Al_2O_3) and add 10 ml of the complexing reagent from a tilt measure. After 5 minutes, add from a measuring cylinder 20 ml of 8-hydroxyquinoline reagent. Tightly stopper the separating funnel and shake it mechanically for 5 minutes. Run the chloroform phase through a pledget of filter paper, held in the stem of a 2.5-cm funnel, into a dry 25-ml graduated flask. Pour 2–3 ml of chloroform into the separating funnel and rotate it gently, before adding the chloroform to the graduated flask. Make up to 25 ml with chloroform; the solution should be a pure yellow colour. Measure the optical density of the extract at 410 nm in a covered 1-cm cuvette against chloroform in the compensating cuvette. Carry out a blank determination in the same way using the appropriate volume of solution C. To standardise the method take this same volume of solution C, and add to it 1 ml of the standard aluminium solution. 100 μg of Al_2O_3 give an optical density of 0.394, after deduction of the reagent blank (ca. 0.014). Since the optical density of the oxinate is not measured at the absorption maximum of the complex, measurements should be made at a constant spectrophotometer slit width.

Since the aluminium quinolinolate solutions are somewhat light sensitive, the extractions should be carried out in subdued light. The chloroform extracts should be kept in the dark until they are measured.

Calculation

Correction for interference of titanium.

Let: corrected optical density of quinolindate solution $= D$,
observed optical density of solution $= D_0$*.

$D = D_0 -$ (volume of solution $B \times$ mg of sample taken $\times$ % $TiO_2 \times$
$\times 0.000212$),

$$\% \, Al_2O_3 \text{ in mineral} = \frac{500 \times D}{\text{Optical density of } 100\,\mu g \; Al_2O_3 \text{ standard} \times \text{vol. of solution B} \times \text{mg of sample taken}}.$$

* Less corresponding reagent blank.

Determination of Total Iron Oxide

Total iron is determined spectrophotometrically in solution B using sulphonated 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, at p_H 4.0 after reducing with hydroxyammonium chloride.

Reagents

1. Sodium acetate buffer (p_H 4.5). Mix equal volumes of 0.5 *M* sodium acetate (17 g $CH_3COONa \cdot 3\ H_2O$/250 ml) and 0.5 *M* acetic acid (29 ml glacial acetic acid/l).

2. Hydroxyammonium chloride 25% w/v.

3. Sulphonated bathophenanthroline. Treat 0.02 g of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline with 0.2 ml of fuming sulphuric acid (20% SO_3). Stir until all the solid has dissolved and then allow to stand for 30 minutes. Pour the product into 20 ml of water and add sodium carbonate solution until neutral. Dilute to 50 ml. Complexing reagent. Mix 40 ml of sodium acetate buffer, 1 ml of hydroxyammonium chloride and 30 ml of sulphonated bathophenanthroline. Dilute to 100 ml.

4. Standard iron solutions. Dissolve 0.1398 g of "Specpure" iron sponge in 5 ml of 2 *N* hydrochloric acid and dilute to 2 l. This solution contains the equivalent of 100 μg Fe_2O_3/ml. Prepare from it, as required, a solution containing 10 μg Fe_2O_3/ml.

Procedure

Pipette 1 ml of solution B into a 25-ml graduated flask; this volume is suitable for samples containing 5–14% Fe_2O_3. If the Fe_2O_3 concentration lies outside this range, the volume of solution taken should be altered accordingly. Add from a tilt measure 10 ml of the complexing reagent and dilute to volume. Measure the optical density of the solution at 536 nm in a 1-cm cell. Carry out a blank determination on solution C. Standardise the method with 5 ml of the dilute standard iron solution (50 μg Fe_2O_3), and run a reagent blank using only distilled water and the complexing reagent. 50 μg of Fe_2O_3 give an optical density of ca. 0.561 (less reagent blank ca. 0.010) at 536 nm in a 1-cm cell. Beer's law is obeyed up to 90 μg Fe_2O_3 and the colour is stable for at least 24 hours.

Calculation

$$\% \ Fe_2O_3 = \frac{\text{Optical density of sample}^* \times 250}{\text{Optical density of 50 } \mu\text{g } Fe_2O_3 \text{ standard} \times \text{ml of solution B} \times \text{mg of sample taken}}.$$

Determination of Calcium and Magnesium Oxides

Interfering elements, except manganese, are removed from an aliquot of solution B, by extraction of their oxinates at p_H 4.9–5.1 with chloroform in a continuous extractor. Calcium and magnesium are determined in

* Less appropriate reagent blank.

the extracted solution by titration with diamino-ethane-tetra-acetic-acid. Manganese causes a slight interference in the titration of magnesium, and a correction must be applied for its presence.

The extracted solution B is also used for the spectrophotometric determination of manganese oxide using formaldoxime.

Reagents

For Extraction of Interfering Elements

1. 8-hydroxyquinoline. Dissolve 10 g of 8-hydroxyquinoline in about 40 ml of acetone, dilute to 50 ml.

2. Sodium acetate 2 *M*. Dissolve 136 g of sodium acetate triydrate in water and dilute to 500 ml.

3. Chloroform B. P.

4. Sodium chlorite 85%.

5. Acetic acid 0.05 *N*.

For Titration of Calcium

6. Diamino-ethane-tetra-acetic acid (E. D. T. A.). Dissolve 0.250 g of E. D. T. A. (disodium salt) and 0.01 g of hydrated magnesium chloride in ca. 750 ml of water. Add 1 drop of toluene as a preservative, mix well, and dilute to 1 l.

7. Diethylamine. Redistilled, if necessary, in an all-glass apparatus.

8. "Calcon" indicator. Dissolve 0.1 g of powdered Calcon[7] [1-(2-hydroxy-4-sulpho-1-naphthyl-azo)-2-naphthol] in 25 ml of methanol. It is best to prepare the indicator as required, as it is rather unstable.

For Titration of Total Calcium + Magnesium

9. Ammonia-ammonium chloride buffer. Dissolve 70 g of ammonium chloride in 600 ml of ammonium hydroxide (s. g. 0.880) (preferably prepared by saturating distilled water with ammonia gas in a silica flask), dilute to 1 l with water. Store in a polyethylene bottle.

10. Diamino-ethane-tetra-acetic acid (E. D. T. A.). As used for the titration of calcium.

11. Eriochrome Black T indicator. Dissolve 0.1 g of Eriochrome Black T in 50 ml of ethyl alcohol. The indicator is stable indefinitely.

12. Ascorbic acid.

Standard Solutions

13. Standard calcium solution. Dissolve 0.8925 g of calcium carbonate A. R. (dried at 110°) in a slight excess of dilute hydrochloric acid. Dilute to 1 l. 1 ml of this solution is equivalent to 500 μg of CaO.

14. Standard magnesium solution. Dissolve 0.3015 g of "Specpure" magnesium in dilute hydrochloric acid. Dilute to 2 l. 1 ml of this solution is equivalent to 250 μg of MgO.

Removal of Interfering Elements

The continuous extractor used for the removal of interfering elements is shown in Fig. 1. It consists of an outer jacket, which is attached by the B 24 standard taper joint A, to a 500-ml round bottomed flask

containing chloroform covered with a layer of 30% sulphuric acid. This flask is heated with an electric heating mantle. The upper joint of the jacket bears the outlet to the condenser, which is fitted at B. Chloroform condensed by the condenser drips down the concentric tube into the removable extraction tube C. This extraction tube is constructed of 21-mm bore tubing and has an outlet tube which reaches almost to the bottom; it rests on three indentations in the wall of the outer jacket.

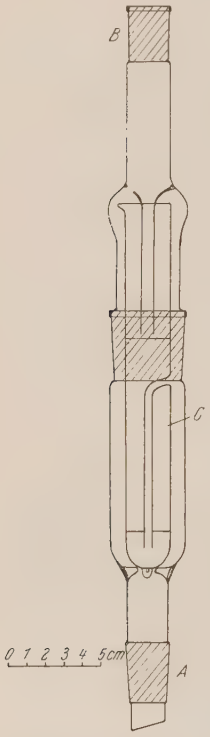


Abb. 1. Continuous Extraction for Removal of Interfering Elements

Place about 6 ml of chloroform in the extraction tube C. Pipette 25 ml of solution B into a 100-ml conical flask, add 3 ml of 2 *M* sodium acetate and mix well; the solution should now be at p_H 4.9–5.1. Add, with shaking, 1 ml of 8-hydroxyquinoline reagent, and immediately transfer the solution to the body of the extractor. Wash the flask with 1–2-ml portions of water and add the washings to the extraction tube. Dissolve any precipitate remaining in the flask in 1–2 ml of chloroform and add this also to the tube.

Extract the solution for 30 minutes, when it should be colourless and clear. Any dark droplets of chloroform adhering to the extraction tube are of no consequence, since they are removed in the separating funnel. Switch off the heating mantle and allow the extractor to cool. Carefully transfer the liquid in the extraction tube to a 50-ml separating funnel. Wash the extractor with a few ml of water and add the washings to the separating funnel. Run off the lower (chloroform) layer and filter the aqueous layer through a Whatman No. 41 paper into a 100-ml graduated flask. Thoroughly wash the separating funnel and filter paper and make the solution up to volume.

If the rock or mineral sample contains more than 2% of MnO transfer the extracted solution to a 100-ml beaker and boil it on the hot plate for 5 minutes to remove chloroform. Allow to cool slightly and then add ca. 0.05–0.1 g of sodium chlorite. Boil the solution for a few minutes to precipitate manganese and remove oxides of chlorine. While still hot, decant off the supernatant liquid through a 9-cm Whatman No. 41 filter paper. Wash the precipitate twice with 5-ml portions of hot 0.5 *N* acetic acid, to remove co-precipitated calcium and magnesium. Wash the precipitate and filter paper with water, combine the filtrate and washings, decolorise if necessary with hydroxyammonium chloride solutions

and dilute to 100 ml*. On no account should the precipitate be allowed to stand for a long time in contact with the solution, or calcium and magnesium will be adsorbed. Even with 6 mg of MnO in the presence of 1 mg CaO and 0.5 mg MgO a recovery of over 99.5% of the CaO and MgO was obtained.

Titration of Calcium and Magnesium

Both the calcium and calcium + magnesium titrations are best carried out in a photoelectric titrator (such as the EEL titrator) using filtered light. The titrations can be performed visually, but the accuracy is considerably inferior.

Calcium

Pipette 25 ml of the extracted solution B into the 50-ml beaker of the titrator. Add 0.5 ml of the standard magnesium solution (0.25 mg MgO/ml) and 4 ml of diethylamine to bring the solution to about p_H 12.5. Stir the solution vigorously for 3 minutes with a magnetic stirrer to complete the precipitation of magnesium hydroxide. Add 0.5 ml of Calcon indicator and titrate the solution with the E. D. T. A. solution on the photoelectric titrator, using an orange filter (maximum transmission at ca. 600 nm, viz. Ilford Filter No. 607). If a photoelectric titrator is not available, the titration may be performed visually; the titration is continued until the solution becomes a pure blue-green colour, free from all traces of pink.

Calcium + Magnesium

Pipette 12.5 ml of the extracted solution B into the 50-ml beaker of the titrator. Add about 10 ml of water, 10 mg of ascorbic acid, 1 ml of ammonia-ammonium chloride buffer and 0.5 ml of Eriochrome Black T indicator. Titrate the solution with the E. D. T. A. solution on the photoelectric titrator using an orange filter (maximum transmission at 600 nm, viz. Ilford Filter No. 607). If the titration is made visually it is continued until all traces of pink have disappeared and the solution has become a pure blue-green colour.

Reagent Blank

The reagent blanks are normally negligible, but should be determined using extracted solution C, when fresh batches of reagents are used.

---

* For the determination of manganese a separate extraction of 5 ml of solution B should be made in a separating funnel; this should be diluted to 20 ml.

Calibration

During the extraction some of the aqueous solution (ca. 1%) becomes entrained or dissolved in the chloroform; it is therefore necessary to standardise the E. D. T. A. with extracted standard calcium and magnesium solutions.

Carry out extractions on distilled water containing 10 ml of the standard calcium solution, and on distilled water containing 20 ml of the standard magnesium solution; in each case, add 1 ml of sodium acetate reagent and 1 ml of 8-hydroxyquinoline reagent. Dilute each extracted solution to 100 ml. Titrate 10-ml aliquots of the extracted calcium and magnesium solutions with E. D. T. A. using Eriochrome Black T as indicator. Titrate 10 ml of the extracted calcium with E. D. T. A. using Calcon as indicator, after adding 0.5 ml of standard magnesium solution (250 μg MgO).

Calculation

Let the titre of 10 ml of extracted standard calcium solution using Calcon be T_1,
10 ml of extracted standard calcium solution using Eriochrome Black T be T_2,
10 ml of extracted standard magnesium solution using Eriochrome Black T be T_3,
25 ml of extracted solution B using Calcon be S_1,
12.5 ml of extracted solution B using Eriochrome Black T be S_2.

$$\% \text{ CaO} = \frac{400 \times S_1}{T_1 \times \text{mg of sample taken}}.$$

1 ml of the E. D. T. A. solution in titration with Calcon $\equiv \frac{T_2}{T_1}$ ml of E. D. T. A. in the titration, using Eriochrome Black T.

Let the volume of E. D. T. A. solution equivalent to the calcium in solution B, using Eriochrome Black T as indicator $= V$.

$$V = \frac{T_2 \times S_1}{T_1 \times 2}.$$

Correction for the Interference of Manganese in Eriochrome Black T Titration

0.76 ml of the E. D. T. A. solution is equivalent to the manganese contained in 25 mg of a sample containing 1% MnO when a volume of 12.5 ml of the extracted solution B is taken for the titration with Eriochrome Black T. The following correction factor is applied to the titre S_2 found in this titration.

$$\text{Corrected titre} = S_3 = S_2 - \frac{0.76 \times \text{mg of sample} \times \% \text{ MnO in rock}}{25}.$$

The volume of E. D. T. A. solution equivalent to the MgO in 12.5 ml of solution B $= S_3 - V$.

$$\% \text{ of MgO in sample} = \frac{(S_3 - V) \times 800}{T_3 \times \text{mg of sample taken}}.$$

Determination of Manganese Oxide

Manganese is determined spectrophotometrically as the red complex formed at p_H 10 in the presence of formaldoxime. Since iron and aluminium interfere, the determination is carried out on the extracted solution prepared for the determination of calcium and magnesium.

Reagents

1. Formaldoxime reagent. Dissolve 0.05 g of formaldoxime hydrochloride in 5 ml of water.
2. Ammonia-ammonium chloride buffer. Dissolve 70 g of ammonium chloride in 600 ml of ammonium hydroxide (s. g. 0.880) and dilute to 1 l with water.
3. Standard manganese solution. Prepare a stock solution containing 50 μg MnO/ml by dissolving 0.0774 g of "Specpure" manganese in 20 ml of 0.5 N sulphuric acid and diluting to 2 l. Prepare from this solution, as required, a solution containing 10 μg of MnO/ml.

Procedure

Pipette 8 ml of the extracted solution B into a 10-ml graduated flask, add 1 ml of ammonium hydroxide buffer and mix well. Add 2 drops of formaldoxime reagent, make up to volume and mix thoroughly. After 20 minutes measure the optical density of the resultant red solution at 454 nm in a 4-cm cell. Determine the reagent blank with 8 ml of extracted solution C. Standardise the method using 1 ml of the dilute standard manganese solution and 7 ml of water; carry out a corresponding blank on 8 ml of distilled water. 10 μg of MnO give an optical density (less reagent blank of ca. 0.020) of ca. 0.580 at 454 nm in a 4-cm cell.

Calculation

$$\% \text{ MnO in mineral} = \frac{\text{Optical density of sample}^* \times 25}{\text{Optical density of 10 } \mu\text{g MnO standard}^* \times \text{mg of sample taken}}.$$

Determination of Sodium and Potassium Oxides

Sodium and potassium are determined in solution B, as soon as possible after its preparation. Interfering elements are removed by

* Less appropriate reagent blank.

passing the solution through an anion-exchange resin in its citrate form, and the alkali metals are determined using a flame photometer after the addition of ammonium sulphate as a spectroscopic buffer.

Reagents

1. Citrate resin. Shake 100 g of Amberlite I. R. A. 400 (Cl) anion-exchange resin (analytical grade) for 20 minutes with 200 ml of 10% citric acid. Allow to stand overnight, pour off the aqueous layer and repeat the shaking with a further 200 ml of 10% citric acid. Wash the resin well with distilled water and store in the moist condition. A drop of chloroform may be added to prevent the growth of moulds.

2. Ammonium sulphate solution 10% w/v.

3. Standard sodium solutions. Prepare a stock solution containing 0.2291 g of anhydrous sodium sulphate (dried at 140°) per litre. This solution contains the equivalent of 100 μg Na_2O/ml. Prepare from it solutions equivalent to 1, 2, 3, 4 and 5 μg Na_2O/ml, which also contain 40 ml of 10% ammonium sulphate per litre. Store the solutions in well closed polyethylene bottles.

4. Standard potassium solutions. Prepare a stock solution containing 0.1850 g of potassium sulphate per litre. This solution contains the equivalent of 100 μg K_2O/ml. Prepare from it solutions containing the equivalent of 1, 2, 3, 4 and 5 μg K_2O/ml in addition to 40 ml of 10% ammonium sulphate per litre.

5. Diluted ammonium sulphate solution. Dilute 40 ml of 10% ammonium sulphate to 1 l.

Preparation of the Column

The ion-exchange column is constructed of Pyrex glass and consists of a 14-cm length of 0.5-cm internal diameter tubing, which is sealed at its upper end to a 5-cm length of 1.2-cm bore tubing. At its lower end it is joined to a length of capillary tubing (bore 0.15 cm); this tubing is bent over in the form of a siphon, and ends about 3 cm below the point of fusion of the column with the 1.2-cm tubing. Before filling, the column is cleaned by immersing it overnight in a mixture of equal volumes of concentrated nitric and sulphuric acids.

Fill the washed column with water and ram a small wad of acid-washed glass wool to the bottom of the main tube, pour in a suspension of the citrate resin until the top of the settled resin is ca. 1.5 cm above the outlet of the siphon. Wash the column with 50 ml of water.

Each filling of the column should suffice for the treatment of 20 ml of solution B, if the total content of $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ in the sample is not greater than 20%.

Determination of Alkali Metals

Put 0.4 ml of 10% ammonium sulphate solution into a 10-ml graduated flask, and place the latter under the siphon tube of the ion-exchange column. Pipette 2 ml of solution B (1 ml if the sample contains more

than 5% of Na_2O or K_2O) onto the top of the resin. Allow the solution to percolate through. Wash the column with 1–2-ml portions of water until the graduated flask is almost filled to the mark, and make the solution up to volume. Run a blank determination in the same manner, using the appropriate volume of solution C.

Calibration of the Flame Photometer

Prepare the flame photometer according to the manufacturer's instructions and insert the appropriate filter. Set the galvanometer of the instrument to zero using the dilute ammonium sulphate solution and to full scale deflection with an appropriate strength of alkali metal solution (3 μg Na_2O or K_2O/ml if less than 4% Na_2O or K_2O are present in the sample). Prepare a calibration curve for each alkali using the standard solutions and the relevant filter; measure each standard solution several times and average the readings. The full scale deflection should be checked after each measurement. Since the potassium filter also transmits a small amount of sodium radiation, it is necessary to prepare a calibration curve with standard sodium solutions using the potassium filter.

Measurement of Solutions

With the sodium filter inserted, set the instrument to zero with the dilute ammonium sulphate solution and to full scale deflection with the appropriate standard sodium solution. Measure the galvanometer deflections given by the reagent blank and the sample solutions five times; after measuring each solution, check the reading given by the standard sodium solution. Repeat the measurements using the potassium filter and setting the instrument to a full scale deflection with the appropriate standard potassium solution.

If the sample solutions are too strong to measure they should be diluted accordingly.

Calculation

Determination of Sodium Oxide

From the calibration curve determine the amounts of sodium oxide (in μg/ml) corresponding to the deflections given by the reagent blank and sample solution.

$$\%\ Na_2O \text{ in mineral} = \frac{(\mu g\ Na_2O/ml \text{ in sample solution} - \mu g\ Na_2O/ml \text{ in blank}) \times 50}{mg \text{ of sample} \times \text{volume of solution B taken}}.$$

Determination of Potassium Oxide

Correction for sodium interference: Find from the appropriate calibration curve the deflection given by the determined amount of sodium oxide

with the potassium filter in position. Deduct this from the deflection given by the sample solution, to give the corrected potassium scale reading.

From the calibration curve read off the concentrations of K_2O (μg/ml) corresponding to the deflection given by the blank and the corrected potassium scale reading.

$$\% \, K_2O \text{ in mineral} = \frac{(\mu g \, K_2O/ml \text{ for corrected reading} - \mu g \, K_2O/ml \text{ in blank}) \times 50}{mg \text{ of sample} \times \text{volume of solution B taken}}.$$

Determination of Phosphorus Pentoxide

Phosphorus is determined in solution B by a single solution molybdenum blue method using ascorbic acid as reducing agent.

Reagents

1. Sulphuric acid 3 *N* (84 ml concentrated sulphuric acid/l).
2. Ammonium molybdate solution. Dissolve 5 g of ammonium molybdate solution in 200 ml of water, dilute to 250 ml. Store the reagent in a Pyrex glass bottle.
3. Ascorbic acid solution (0.88 g/50 ml). This solution can be stored in a refrigerator, but is more satisfactory if prepared as required.
4. Reducing solution. Mix 25 ml of 3 *N* sulphuric acid, 7.5 ml of ammonium molybdate and 12 ml of ascorbic acid. Dilute to 50 ml. The reagent, which is a very pale green colour, should be prepared immediately before use.
5. Stock phosphate solution. Dissolve 0.0958 g of potassium dihydrogen phosphate (dried at 110°) in water and dilute to 1 l. Dilute 5 ml of this solution to 100 ml: this standard solution, which contains the equivalent of 2.5 μg P_2O_5/ml, should be prepared freshly each week.

Treatment of Flasks

Before use, the 10-ml graduated flasks should be allowed to stand overnight filled with concentrated sulphuric acid, and then washed thoroughly with distilled water. It is preferable to retain a set of graduated flasks to be used only for the determination of phosphorus pentoxide; if the flasks are rinsed after use and then kept filled with distilled water, the acid treatment is only required occasionally.

Procedure

Pipette 3 ml of solution B into a 10-ml graduated flask, add 2 ml of the reducing solution and dilute to volume. This volume of solution B is suitable for up to 0.3% P_2O_5; if the phosphorus content is higher, the volume of solution B used should be reduced proportionately. After at least 12 hours, measure the optical density of the solution at 827 nm in a 4-cm cell. Carry out a blank determination on 3 ml of solution C. Standardise the method using 2 ml of water, to which 1 ml of standard

phosphorus solution (2.5 μg P_2O_5) has been added, and carry out a corresponding reagent blank with 3 ml of distilled water. 2.5 μg of P_2O_5 give an optical density of ca. 0.380 at 827 nm in a 4-cm cell. Since the absorption maximum of the molybdenum blue complex is in the near infra-red, solutions with less than 2 μg of P_2O_5 show only a very faint blue colour.

Calculation

$$\% \, P_2O_5 \text{ in sample} = \frac{\text{Optical density of sample}^* \times 12.5}{\text{Optical density of } 2.5\,\mu\text{g } P_2O_5{}^* \times \text{ml of solution B} \times \text{mg of sample}}.$$

Determination of Ferrous Oxide, Water and Carbon Dioxide

Methods for the micro-determination of ferrous oxide, water and carbon dioxide in rocks and minerals have been described in Parts I and II of this series of papers[1,2].

Results

The proposed micro-method was used for the analysis of samples of granite G 1 from Westerly, Rhode Island, and of diabase W 1 from

Table II. Analysis of Diabase W 1 (dried at 110°)

	Micro-method						Previous workers		
	1	2	3	4	5	Mean	a	b	c
SiO_2	52.6	52.5	52.7	—	—	52.6	52.7	52.6	52.7
TiO_2	1.12	1.08	1.09	1.10	1.10	1.10	1.05	1.1	1.10
Al_2O_3	15.00	14.90	14.95	14.90	—	14.95	15.1	15.2	14.7
Fe_2O_3	1.43	1.55	1.38	1.48	1.56	1.48	1.56	1.4	1.5
FeO*	8.79	8.68	8.83	8.71	8.68	8.74	8.65	8.7	8.7
MnO	0.15	0.16	0.16	—	—	0.16	0.17	0.16	0.17
CaO	10.65	10.80	10.80	—	—	10.75	10.8	10.9	11.0
MgO	6.35	6.50	6.40	—	—	6.42	6.7	6.6	6.6
Na_2O	2.20	2.20	2.20	—	—	2.20	2.2	2.1	2.0
K_2O	0.67	0.70	0.69	0.69	0.68	0.69	0.67	0.66	0.63
P_2O_5	0.122	0.123	0.122	0.128	0.132	0.125	0.13	0.15	0.13
H_2O^+**	0.56	0.60	0.50	0.45	—	0.50	0.60	0.59	0.62
Total	99.64	99.79	99.82	—	—	99.72	100.33	100.16	99.85
$Fe_2O_3{}^0$	11.19	11.19	11.19	11.16	11.20	11.18	11.17	11.06	11.16

* Micro-determination by *Williams* and *Riley*'s method[1].

** Micro-determination by *Williams* and *Riley*'s method[2].

a Average of 6 analyses by 3 analysts using rapid method of *Riley*[3].

b 5 analysts of U. S. Geological Survey quoted by *Shapiro* and *Brannock*[10].

c *Fairbairn* et al.[11]; *Fairbairn* and *Schairer*[12].

* Less appropriate blank.

Centerville, Virginia. These rock samples, from the U. S. Geological Survey, were also used by *Fairbairn* et al.[11,12] in a collaborative study of the accuracy and precision of silicate analysis. Before analysis the samples were ground to pass a 120-mesh sieve and well mixed. Tables II and III show the results of triplicate micro-analyses of these samples, together with a number of partial analyses; the values for ferrous iron and water were obtained as described in Parts I and II[1,2]. For comparison the average results obtained by other workers are also shown; in each case the agreement is satisfactory. Six samples can be analysed in approximately 8 working days.

Table III. Analysis of Granite G 1 (dried at 110°)

	Micro-method						Previous workers		
	1	2	3	4	5	Mean	a	b	c
SiO_2	72.7	72.7	72.7	—	—	72.7	72.6	72.5	72.9
TiO_2	0.23	0.23	0.24	0.24	0.23	0.26	0.24	0.25	0.25
Al_2O_3	14.05	13.95	14.05	13.95	13.95	14.00	14.1	14.3	13.9
Fe_2O_3	0.84	0.85	0.87	—	—	0.86	0.87	0.84	0.93
FeO*	0.94	0.93	0.92	—	—	0.93	0.93	0.95	0.99
MnO	0.021	0.028	0.027	—	—	0.025	0.029	0.03	0.027
CaO	1.30	1.35	1.40	—	—	1.35	1.4	1.3	1.4
MgO	0.45	0.40	0.45	—	—	0.43	0.40	0.36	0.39
Na_2O	3.25	3.30	3.30	3.35	3.35	3.30	3.4	3.3	3.25
K_2O	5.55	5.50	5.50	5.50	5.55	5.50	5.5	5.5	5.40
P_2O_5	0.068	0.065	0.067	0.072	0.075	0.069	0.08	0.09	0.09
H_2O**	0.25	0.30	0.30	0.20	—	0.30	0.34	0.34	0.37
Total	99.65	99.61	99.83	—	—	99.73	99.89	99.83	99.90
$Fe_2O_3^0$	1.88	1.88	1.89	1.89	1.90	1.89	1.90	1.90	2.03

* Micro-determination by *Williams* and *Riley*'s method[1].

** Micro-determination by *Williams* and *Riley*'s method[2].

a Average of 6 analyses by 3 analysts using rapid method of *Riley*[3].

b 5 analysts of U. S. Geological Survey quoted by *Shapiro* and *Brannock*[10].

c *Fairbairn* et al.[11]; *Fairbairn* and *Schairer*[12].

Summary

Micro-methods are described for the analysis of rocks and minerals for their major constituents. Silica is determined spectrophotometrically using a 5-mg sample, which is opened up by fusion with sodium hydroxide. An approximately 25-mg sample is decomposed with a mixture of hydrofluoric and perchloric acids and used for the determination of phosphorus and the metallic elements. Highly sensitive spectrophotometric methods are used for the determination of aluminium, total iron, titanium, manganese and phosphorus. Iron is determined as its complex with sulphonated bathophenanthroline, titanium with phenylfluorone, manga-

nese with formaldoxime. Calcium and magnesium are determined chelatometrically using a photoelectric titrimeter, after removal of interfering elements by extraction of their complexes with 8-hydroxyquinoline. Sodium and potassium are estimated using a flame photometer.

Triplicate analyses of the U. S. Geological Survey standard diabase W 1 and granite G 1 are in good agreement with previously recorded values.

Zusammenfassung

Mikromethoden zur Analyse der Hauptbestandteile von Gesteinen und Mineralen wurden beschrieben. Siliciumdioxyd wird spektrophotometrisch in einer 5-mg-Einwaage bestimmt, die mit Natriumhydroxyd aufgeschlossen wird. Eine 25-mg-Einwaage wird mit einer Mischung von Flußsäure und Perchlorsäure aufgeschlossen und für die Bestimmung des Phosphors und der Metalle verwendet. Hochempfindliche spektrophotometrische Verfahren werden für die Bestimmung von Aluminium, Gesamteisen, Titan, Mangan und Phosphor verwendet. Das Eisen wird mit sulfoniertem Bathophenanthrolin (4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthrolin), Titan mit Phenylfluoron, Mangan mit Formaldoxim in Form der entsprechenden Komplexe gemessen. Calcium und Magnesium werden komplexometrisch photoelektrisch titriert, nachdem die störenden Elemente als Oxinate extrahiert wurden. Natrium und Kalium werden flammenphotometrisch bestimmt.

Je drei Parallelanalysen der Standardpräparate des US Geological Survey Diabas W 1 und Granit G 1 führten zu guter Übereinstimmung mit anderwärts mitgeteilten Ergebnissen.

Résumé

Description de microméthodes de dosages des principaux constituants de roches et de minéraux. La silice est dosée par spectrophotométrie sur un échantillon de 5 mg préalablement traité par fusion en présence de soude. Pour la détermination du phosphore et des éléments métalliques on décompose un échantillon d'environ 25 mg par un mélange d'acides fluorhydrique et perchlorique. On utilise des méthodes spectrophotométriques de haute sensibilité pour le dosage de l'aluminium, du fer total, du titane, du manganèse et du phosphore. Le fer, le titane et le manganèse sont dosés sous la forme de leurs complexes respectifs, le premier avec la bathophenanthroline sulfonée le second avec la phénylfluorone et le troisième avec la formaldoxime. Le calcium et le magnésium sont dosés par chélatométrie, à l'aide d'un titrimètre photoélectrique, après élimination des éléments gênants par extraction de leurs complexes avec l'hydroxy-8 quinoléine. Le sodium et le potassium sont estimés par photométrie de flamme.

Des résultats d'analyses effectuées en triple sur des échantillons types de diabase W 1 et de granit G 1 de l'U. S. Geological Survey concordent d'une façon satisfaisante avec les valeurs antérieurement publiées.

Literature

[1] *J. P. Riley* and *H. P. Williams*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 516.
[2] *J. P. Riley* and *H. P. Williams*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 525.
[3] *J. P. Riley*, Analyt. Chim. Acta **19**, 413 (1958).

[4] *J. B. Mullin* and *J. P. Riley*, Analyt. Chim. Acta **12**, 162 (1955).
[5] *J. P. Riley*, Unpublished work.
[6] *J. P. Riley* and *H. P. Williams*, Unpublished work.
[7] *C. P. Hildebrand* and *C. N. Reilly*, Analyt. Chemistry **29**, 258 (1957).
[8] *F. Nydahl*, Analyt. Chim. Acta **3**, 144 (1949).
[9] *J. Murphy* and *J. P. Riley*, J. Marine Biol. Assoc. United Kingdom **37**, 9 (1958).
[10] *L. Shapiro* and *W. W. Brannock*, Rapid Analysis of Silicate Rocks. U. S. Geol. Survey Bull. **1036** C (1956).
[11] *H. W. Fairbairn, W. G. Schlecht, R. E. Stevens, W. H. Dennen, L. H. Ahrens* and *F. Chayes*, A co-operative investigation of precision and accuracy in Chemical, Spectrochemical and Modal Analysis of Silicate Rocks. U. S. Geol. Survey Bull. 980 (1951).
[12] *H. W. Fairbairn* and *J. F. Schairer*, Amer. Mineralogist **37**, 744 (1952).

From the Oceanography Department, The University, Liverpool

The Microanalysis of Silicate and Carbonate Minerals

IV. Determination of Aluminium in the Presence of Interfering Elements

By

J. P. Riley and **H. P. Williams**

(Received March 17, 1959)

In the classical method of silicate analysis alumina is usually determined from the weight of the R_2O_3 precipitate, by deducting the determined amounts of ferric oxide, manganese oxide and titanium dioxide present. This procedure is very time consuming since at least one re-precipitation is necessary to free the highly adsorptive hydroxide precipitate from most of the co-precipitated elements. The presence of substantial amounts of manganese in a sample provides an added complication, as it is difficult to ensure its complete precipitation in the R_2O_3 precipitate. This gravimetric method is generally satisfactory for the analysis of normal types of silicate rocks; it fails with those rocks and minerals which contain appreciable amounts of other elements, such as zirconium and beryllium, which are precipitated by an ammonia-ammonium chloride buffer at ca. p_H 10.

In an earlier paper[1] one of the authors *(J. P. R.)* has described a spectrophotometric method for the determination of aluminium in silicate rocks. In this procedure, aluminium is extracted with a solution of 8-hydroxyquinoline in chloroform at p_H 5, after complexing iron as the ferrous dipyridyl complex. The absorption of the yellow aluminium complex is measured at 410 nm (1 nm = 10^{-9} m). With the exception of titanium, for which a small correction is made, none of the other normal major constituents of silicate rocks interferes.

This method is not suitable for the determination of aluminium in minerals which contain, as major components, metals which form chloroform-soluble coloured complexes with 8-hydroxyquinoline at p_H 5 (e. g. copper, cobalt, and zirconium). This paper describes a comparatively

specific procedure for the spectrophotometric determination of aluminium in silicate minerals containing major amounts of these elements. It is applied to the solution of the sample, prepared by the action of hydrofluoric and perchloric acids (Solution B in Part III of this series[2]). Interfering elements are removed by extraction with a solution of 8-hydroxyquinaldine (2-methyl-8-hydroxyquinoline) in chloroform at p_H 10. Aluminium, which is not extracted by this reagent, is extracted with a solution of 8-hydroxyquinoline in chloroform at p_H 4,5 and determined photometrically in the extract.

The use of extraction with 8-hydroxyquinaldine for the separation of interfering elements, prior to the photometric determination of aluminium with 8-hydroxyquinoline, was suggested in 1944 by *Walker* and *Merritt*[3]. The method was used by *Hynck* and *Wrangell*[4], who carried out both extractions at p_H 9,2. Interference by titanium and niobium was prevented by converting them to their peroxy-complexes. They found that it was necessary to remove certain elements by electrolysis with a mercury cathode. Zirconium accompanied aluminium through the whole process and was removed by extraction of its diethyldithiocarbamate. A somewhat similar method was employed by *Claasen, Bastingo* and *Visser*[5], in which interfering elements were extracted as their diethyldithiocarbamates instead of as their hydroxyquinaldinates.

In the proposed method, the extraction of interfering elements is carried out with hydroxyquinaldine in chloroform at p_H 10. Aluminium is then extracted as its quinolinolate at p_H 4.5, since this lower p_H prevents interference of beryllium and of any manganese not extracted by the hydroxyquinaldine. If much titanium is present it is removed by a preliminary extraction with 8-hydroxyquinaldine at p_H 4, since it is only partially extracted at p_H 10. Neither zirconium nor uranium is quantitatively removed during the 8-hydroxyquinaldine extractions. The addition of quinalizarin-sulphonic acid prevents the extraction of zirconium by 8-hydroxyquinoline. Attempts to complex zirconium with organic arsonic acids such as thorin, were unsuccessful. Uranium is removed by adsorbing it as its anionic acetate complex on a column of the acetate form of the exchange resin Amberlite IRA 400.

Procedure

Reagents

1. Sodium potassium tartrate solution (0.2 *M*). Prepare a solution containing 28.2 g of sodium potassium tartrate per 500 ml and add 1 ml of chloroform as a preservative.

2. Ammonia-ammonium chloride buffer. Dissolve 35 g of ammonium chloride in 300 ml of ammonium hydroxide (s. g. 0.880), dilute to 500 ml with water.

3. Glacial acetic acid.

4. Sodium acetate solution (0.5 *M*). Dissolve 34 g of sodium acetate trihydrate in water and dilute to 500 ml.

5. Anion exchanger. Shake 10 g of Amberlite IRA 400 (Cl) with 100 ml of 2 *M* sodium acetate for 20 minutes. Allow the resin to settle, and decant the supernatant liquid. Wash the resin with water by decantation.

6. Quinalizarin-sulphonic acid[6] (1,2,5,8-tetrahydroxy-anthraquinone-3-sulphonic acid). Mix 10.52 g of quinalizarin and 6 g of boric acid in a round-bottomed flask, and add 37 ml of fuming sulphuric acid (30% SO_3). Fit the flask with a reflux air condenser and heat to 130° for 6 hours. Pour on to crushed ice (150 g), filter through glass wool and partly neutralise with sodium bicarbonate. After 12 hours filter off the precipitated quinalizarin-sulphonic acid and wash it with 20–30 ml of water (yield 63% of theory). The reagent is a 0.02% w/v solution of quinalizarin-sulphonic acid in water.

7. 8-hydroxyquinaldine reagent. Prepare a 1% w/v solution of 8-hydroxyquinaldine in chloroform.

8. 8-hydroxyquinoline reagent. Dissolve 2.5 g of 8-hydroxyquinoline in 250 ml of chloroform. Store in an amber glass bottle at 0°.

9. Chloroform B. P.

10. Standard aluminium solution. Dissolve 0.0529 g of "Specpure" aluminium (99.99% Al) in a slight excess of dilute hydrochloric acid and dilute to 1 l. This solution contains the equivalent of 100 μg of Al_2O_3/ml (52.9 μg Al/ml).

General Method for Determination of Aluminium in the Presence of Interfering Elements (Except Uranium and Zirconium)

Decompose the mineral sample (ca. 25 mg) with hydrofluoric and perchloric acids, as described in the preparation of solution B in Part III of this series[2]; the resultant solution has a volume of 50 ml. Transfer 2 ml of this solution (containing not more than 200 μg of Al_2O_3) to a 50-ml separating funnel containing 10 ml of water, and add 10 ml of 1% hydroxyquinaldine reagent. Shake for a few minutes to transfer the organic base to the aqueous phase, and then adjust the solution to p_H 4.0 by the addition of 0.5 *M* sodium acetate. Shake the funnel mechanically for 15 minutes. Withdraw the lower layer and re-extract the aqueous layer with a further 10 ml of chloroform. Discard the chloroform layers, which contain all the titanium from the sample.

Add 1 ml of 0.2 *M* sodium potassium tartrate (to prevent the precipitation of aluminium hydroxide), and mix thoroughly. Add 1 ml of the ammonia-ammonium chloride buffer to bring the solution to ca. p_H 10.0. Extract the solution twice with 10-ml portions of 1% hydroxyquinaldine reagent, shaking for 10 minutes each time. Extract with 5 ml of chloroform to remove any traces of the reagent. Discard the extracts and washings.

Add 0.7 ml of glacial acetic acid to the aqueous phase remaining in the funnel to reduce the p_H of the solution to ca. 4.5. Extract the solution for 10 minutes with 20 ml of 1% 8-hydroxyquinoline reagent. Run the chloroform phase through a pledget of filter paper (held in

the stem of a 2.5-cm funnel) into a 25-ml graduated flask. Pour a few ml of chloroform into the separating funnel, rotate it gently and add the chloroform to the graduated flask. Make up to 25 ml with chloroform. Measure the optical density of the extract at 410 nm, at a fixed spectrophotometer slit width, in a covered 1-cm cell against a compensating cell containing chloroform. Determine the reagent blank in the same manner. Standardise the method using 1 ml of the standard aluminium solution (100 μg Al_2O_3).

The yellow aluminium quinolinolate extracts fade in strong light and the extractions should therefore be carried out in artificial light or diffused daylight. The extracts should be stored in a dark cupboard until they are measured.

Determination of Aluminium in the Presence of Uranium

Uranium is not extracted by 8-hydroxyquinaldine, but it is readily separated from aluminium by adsorbing it as its anionic acetate complex at p_H 4 on an anion exchange resin. Bring the solution to p_H 4 by the addition of 0.5 *M* sodium acetate. Pass it through an ion exchange column, ca. 8 mm in diameter containing a 12-cm layer of Amberlite IRA (400) in its citrate form. Wash the resin with 10 ml of water. Combine the percolate and washings and extract titanium with hydroxyquinaldine at p_H 4 as described above.

Determination of Aluminium in the Presence of Zirconium

Zirconium is not separated from aluminium by extraction with hydroxyquinaldine, but is extracted with aluminium during the 8-hydroxyquinoline extraction in the general method described above. Zirconium is strongly complexed by quinalizarin-sulphonic acid at p_H 4.5 as a mauve coloured lake and in this form is not extracted by 8-hydroxyquinoline. Aluminium also forms a weak complex with quinalizarin-sulphonic acid, from which aluminium is quantitatively extracted by 2% 8-hydroxyquinoline in chloroform.

If the sample to be analysed contains zirconium, carry out the extraction of other interfering elements with hydroxyquinaldine, as described above in the general method.

Add 1 ml of 0.02% quinalizarin-sulphonic acid to the aqueous phase, mix well, and then extract aluminium as described in the general method, but using 20 ml of a 2% solution of 8-hydroxyquinoline in chloroform instead of the 1% solution normally used. The addition of a few drops of 0.1% solution of silicone antifoam in chloroform is helpful in preventing the formation of an emulsion during the extraction.

Results

The efficiency of the separation processes was tested by analysing solutions containing the equivalent of 100 μg of Al_2O_3 (52.9 μg Al) and known amounts of elements, which interfere in the photometric determination of aluminium with 8-hydroxyquinoline. The results of these experiments, which are shown in Table I, indicate that, with the exception of niobium, no interference is experienced with at least a four-fold excess of the interfering element over aluminium. Certain of the elements examined, such as beryllium, manganese and scandium, are not extracted by 8-hydroxyquinoline at p_H 4.5; an 8-hydroxyquinaldine extraction is therefore not necessary with solutions containing only these elements and aluminium.

Table I. Photometric determination of aluminium after removal of interfering elements

Ion	Be^{2+}	Bi^{3+}	Cd^{2+}	Ce^{3+}	Co^{2+}	Cr^{3+}*
Wt. of element (μg)	400	200	200	200	200	200
Al_2O_3 found (μg)	100.0	101.0	100.5	101.0	99.7	100.8
Ion	Cu^{2+}	Dy^{3+}	Ga^{3+}	Fe^{3+}	In^{3+}	Mn^{2+}
Wt. of element (μg)	200	200	100	200	200	400
Al_2O_3 found (μg)	100.8	100.0	101.0	100.0	100.3	99.7
Ion	Mo^{6+}	Nb^{5+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}
Wt. of element (μg)	200	100	200	200	200	150
Al_2O_3 found (μg)	99.7	105.1	100.0	100.3	99.7	99.5
Ion	UO_2^{2+}**	V^{5+}	W^{6+}	Y^{3+}	Zn^{2+}	Zr^{4+}***
Wt. of element (μg)	200	200	200	300	200	300
Al_2O_3 found (μg)	100.0	101.1	100.0	99.5	101.0	100.3

* 4 ml of tartrate added before extraction with 8-hydroxyquinaldine.
** Uranium separated by ion exchange.
*** Quinalizarin-sulphonic acid added before extraction with 8-hydroxyquinoline.

Summary

A spectrophotometric method is described for the determination of aluminium in minerals. The majority of interfering elements are removed by extraction with a chloroform solution of 8-hydroxyquinaldine at p_H 10, prior to extraction and photometric estimation of aluminium with 8-hydroxyquinoline in chloroform at p_H 4.5. Titanium, zirconium and uranium are not completely removed by this process. Titanium can be completely extracted with 8-hydroxyquinaldine at p_H 4. The

extraction of zirconium by 8-hydroxyquinoline is prevented by complexing it with quinalizarin-3-sulphonic acid. Uranium is removed as its anionic acetate complex using an anion exchange resin. Satisfactory recoveries of 50 μg of aluminium were obtained in the presence of at least four times this weight of Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Fe, Ga, Mo, Ni, Pb, Ti, U, V, W, Y, Zn, Zr.

Zusammenfassung

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Aluminium in Mineralen wurde beschrieben. Der Großteil der störenden Elemente wird durch Extrahieren mit einer chloroformischen Lösung von 8-Hydroxychinaldin (I) bei p_H 10 entfernt, bevor man das Aluminium mit 8-Hydroxychinolin/Chloroform (II) bei p_H 4,5 extrahiert und photometriert. Titan, Zirkonium und Uran werden hierbei nicht vollständig entfernt. Titan kann jedoch bei p_H 4 mit I quantitativ extrahiert werden. Die Extraktion von Zirkonium durch II läßt sich durch Komplexierung mit Chinalizarin-3-sulfonsäure verhindern. Uran wird als anionischer Acetatkomplex an einen Austauscher gebunden. 50 μg Al wurden bei Gegenwart der etwa vierfachen Menge von Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Fe, Ga, Mo, Ni, Pb, Ti, U, V, W, Y, Zn, Zr mit befriedigender Genauigkeit bestimmt.

Résumé

Description d'une méthode spectrophotométrique pour la détermination de l'aluminium dans les minéraux. La plus grande partie des éléments gênants est éliminée par extraction à l'aide d'une solution chloroformique d'hydroxy-8 quinaldine au p_H 10, avant l'extraction et l'estimation photométrique de l'aluminium par l'hydroxy-8 quinoléïne dans le chloroforme au p_H 4,5. Le titane, le zirconium et l'uranium ne sont pas complétement éliminés par cette technique. Le titane peut être extrait complétement par l'hydroxy-8 quinaldine au p_H 4. L'extraction du zirconium par l'hydroxy-8 quinoléïne est empêchée en le complexant à l'aide de l'acide quinalizarine-3 sulfonique. L'uranium est éliminé sous forme de son acétate complexe anionique en utilisant une résine échangeuse d'anions. On a récupéré de façon satisfaisante des quantités d'aluminium de l'ordre de grandeur de 50 μg en présence de quantités au moins 4 fois supérieures à ce poids de Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Fe, Ga, Mo, Ni, Pb, Ti, U, V, W, Y, Zn, Zr.

Literature

[1] *J. P. Riley*, Analyt. Chim. Acta **19**, 413 (1958).

[2] *J. P. Riley* and *H. P. Williams*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 804.

[3] *L. L. Merritt* and *J. K. Walker*, Analyt. Chemistry **16**, 387 (1944).

[4] *R. J. Hynek* and *L. J. Wrangell*, Analyt. Chemistry **28**, 1520 (1956).

[5] *A. Claasen*, *L. Bastingo*, and *J. Visser*, Analyt. Chim. Acta **10**, 373 (1954).

[6] Bayer & Co. D. R. P. 165860.

Physiological Department, Carlsberg Laboratory, Copenhagen

A Convenient Specimen Carrier for Use with the Quartz-Fiber Fishpole Microbalance

By

Richard S. Thomas*

(Received March 18, 1959)

A simple quartz fiber microbalance making use of the "fish-pole" principle and weighing in the microgram range has been described by *Lowry*[1]. It consists essentially of a fine quartz fiber mounted horizontally with one end fixed rigidly, the other end free to deflect under a load. A small glass pan is glued to the free end to carry the specimen.

The balance is quite sensitive and precise as well as inexpensive and easy to construct. There are many applications for which it cannot be used, however, because its capacity is low. A balance with a sensitivity of 0.01 mm/0.02 μg, for example, cannot weigh more than about 30 μg. Also, the weighed object must be no larger than 1 mm in diameter if errors resulting from variable placement of the specimen on the pan are to be avoided. This has made it impossible to use conventional glass or metal weighing vessels. As a result, the balance has been used for the weighing of single, small, compact objects which required no container and could be placed directly on the pan. It appears that the usefulness of the balance would be considerably extended if suitable vessels or specimen carriers could be provided for weighing dispersed material.

One such specimen carrier, used with considerable success in this laboratory, consisted of small sponges made of polystyrene foam. The problem required the weighing of microgram amounts of finely dispersed material dried out of suspension in ethanol[2]. It was found possible to soak weighed sponges with the suspension, to dry them, and to weigh the trapped material with the sponges. After weighing, the trapped material together with the sponge was digested for chemical analysis.

* National Science Foundation Postdoctoral Fellow. Present address: Virus Laboratory, University of California, Berkeley 4, Calif.

Polystyrene foam, which is commercially available as building insulation, has a very low density of about 0.012 g/ml and consists of a cellular structure with cell diameter of about 0.1 mm, and very thin membranes. Thus the material, for its weight, has a very large surface area on which the dispersed material can be deposited. It is also very tough and durable, and it withstands handling well. The plastic dissolves in most organic solvents, but it is completely impervious to ethanol, water, and most aqueous reagents. Thus it should be possible to use the sponges not only to trap particles from alcoholic and aqueous suspensions, but also to trap non-volatile solutes from aqueous solutions.

To release the trapped, weighed material for chemical analysis in the present application, the sponges were digested together with their contents. This did not interfere with the determination of nitrogen, since polystyrene contains only carbon and hydrogen. Obviously, a similar technique could be used in the determination of many other elements. In addition, the trapped substances could be extracted from the sponge, or the polystyrene could be dissolved to leave behind the material under investigation.

Procedure

Polystyrene foam was cut with a razor blade into cubes of 0.6 to 0.9 mm edge and 3 to 8 μg weight. A cube could be easily handled with a hair point[1] for placement on the balance, since the cut surface was very irregular. After weighing, it was impaled on the tip of a fine glass needle and immersed into 5 to 10 μl of suspension collected in the tip of a microcone. The cone with the sponge was placed in a vacuum to remove the air from the sponge and fill it with liquid. Examination under the microscope showed that nearly all the cells were filled by this procedure. The sponge was removed from the suspension and allowed to dry. Before the final drying, it was necessary to slip the sponge off the needle point, since otherwise the two became glued together by the dried deposit.

To increase the deposit, the procedure was repeated up to six or seven times. The first three or four immersions were most effective. After that, the internal pores of the sponge became plugged if a concentrated suspension was used, and further deposition of material occurred mostly on the outside. Deposits up to seven times the weight of the sponge were obtained. Needless to say, this was a very favorable specimen to carrier ratio which minimized the error of the difference weighing. In spite of this high ratio, the deposit was firmly trapped in and on the sponge, and the loaded sponge could be handled many times without change in weight.

Control experiments showed that the weight of the empty sponges was not affected by immersion in ethanol or water. In fact, the sponges did not even pick up moisture in measurable quantities from the air, which was shown by weighing them in a vacuum desiccator for comparison. The weight also remained unchanged after repeatedly teasing the sponges on and off the glass needle. Although the membranes were torn, no pieces were detached. Heating for several hours at 65° C was also without effect. This allowed specimens to be heated for drying. The sponges softened and collapsed, however, if they were heated much above this temperature.

Conclusions

The properties of the polystyrene sponges clearly indicated their suitability as specimen carriers, but the ultimate proof is provided by the results of practical applications. Table I shows some figures for nitrogen determinations based on dry weight, in which polystyrene specimen carriers were used. The fishpole balance had a mean sensitivity of 0.01 mm/0.175 μg and a load limit of 32 μg. It was operated in a

Table I. Dry Weight and Nitrogen Determinations with the Use of Polystyrene Sponges as Specimen Carriers

Specimen	Weight of Sponge			Weight of Specimen		Total Nitrogen μg	μg Dry Weight / μg Nitrogen †	Water Content of Dry Specimen %
	Empty in Air μg	Filled with Specimen**		Damp in Air μg	Dry in Vacuum μg			
		in Air μg	in Vac. μg					
Reagent blank	—	—	—	—	—	0.22	—	—
Reagent blank	—	—	—	—	—	0.18	—	—
Sponge blank*.....	7.52	7.62	7.55	—	—	0.18	—	—
Sponge blank*.....	7.89	7.82	7.77	—	—	0.11	—	—
Amoeba crystals	4.15	34.69	33.88	30.54	29.73	8.00	0.264	2.73
Amoeba crystals	6.41	30.31	29.62	23.90	23.21	6.50	0.273	2.97
Amoeba crystals	6.80	24.29	23.65	17.49	16.85	4.60	0.263	3.81
Amoeba cytoplasm ..	5.08	25.76	23.85	20.68	18.77	2.60	0.129	10.18
Amoeba cytoplasm ..	6.09	31.44	29.13	25.35	23.04	2.83	0.115	10.00
Amoeba cytoplasm ..	4.76	18.81	17.50	14.05	12.74	1.62	0.114	10.28

* The sponge blanks were treated throughout just as the specimens except that they were immersed in pure ethanol rather than in a particle suspension in ethanol.

** To obtain a reproducible moisture content in the specimens, the sponges bearing the specimens (and the sponge blanks) were warmed for 40 minutes in an oven at 65° C and then allowed to equilibrate overnight in the weighing room (20° C, 60% relative humidity). They were then weighed first in air and then in a vacuum over P_2O_5.

† Before taking the ratio, nitrogen values were corrected for the average values of the reagent and sponge blanks, 0.17 μg N.

vacuum desiccator over phosphorus pentoxide to insure that the specimens remained dry. The nitrogen values by an accurate micromethod[3] can be taken as a measure of quantity for the specimens, and thus the almost constant ratio of nitrogen over dry weight indicates the precision of weighing with the use of the carriers.

Acknowledgment

The author wishes to thank Professor *Heinz Holter* for the hospitality of the Physiological Department, Carlsberg Laboratory, in which this work was performed.

Summary

Tiny sponges of polystyrene foam are weighed, soaked with the suspension or solution, dried, and weighed again for the determination of the mass of non-volatile sample. The carrier, a hydrocarbon, may be removed by ashing or separated from the sample with the use of suitable solvents.

Zusammenfassung

Als Träger für die Einwaage einer Substanz dienen kleine Würfelchen aus Polystyrolschaum von 0,6 bis 0,9 mm Seitenlänge und 3 bis 8 μg Gewicht. Ein gewogenes Würfelchen wird mit dem Untersuchungsmaterial, das als Lösung oder Suspension vorliegt, getränkt, getrocknet und zur Bestimmung der Menge des Trockenrückstandes wieder gewogen. Die Trägersubstanz kann durch Veraschen zerstört oder durch Lösungsmittel vom Untersuchungsmaterial getrennt werden.

Résumé

L'auteur utilise comme pèse substance un petit cube de mousse de polystyrol de 0,6 à 0,9 mm de côté et pesant de 3 à 8 μg. Un petit cube préalablement pesé est imprégné de la substance examinée sous forme de solution ou de suspension; il est ensuite séché puis pesé pour détermination de la quantité de résidu sec. La substance porteuse peut être détruite par calcination ou séparée de la substance à examiner à l'aide d'un solvant.

Literature

[1] *O. H. Lowry*, J. Histochem. Cytochem. **1**, 420 (1953).

[2] *K. Max Møller* and *R. S. Thomas*, C. r. trav. lab. Carlsberg, in press.

[3] A modification of the Kjeldahl method described by *D. Brüel*, *H. Holter*, *K. Linderstrøm-Lang*, and *K. Rozits*, C. r. trav. lab. Carlsberg, Sér. Chim. **25**, 289 (1946).

Analytisches Laboratorium VEB Fettchemie, Karl-Marx-Stadt

Die komplexometrische Bestimmung von Phosphat im Anschluß an die Verbrennung nach Schöniger

Von

Rudolf Bennewitz und **Ingrid Tänzer**

(Eingegangen am 9. April 1959)

Das apparativ einfache, schnelle und dabei hinreichend genaue Verbrennungsverfahren von *Schöniger*, das bereits mehrfach in dieser Zeitschrift[1–4] beschrieben wurde, hat sich zur Bestimmung der Halogene und des Schwefels in organischen Stoffen ausgezeichnet bewährt. Auch Phosphor in organischer Bindung läßt sich nach der gleichen Methode schnell zu PO_4^{3-} aufschließen[5,11,12]. Während zur Bestimmung der Halogenide bzw. des SO_4^{2-} nach der Verbrennung verschiedene schnelle und genaue titrimetrische Mikromethoden zur Verfügung stehen[1–4], sind die bisher bekannten titrimetrischen Methoden zur Bestimmung von Milligrammengen PO_4^{3-} nicht in jeder Hinsicht befriedigend. Dies gab uns Veranlassung, die indirekte komplexometrische Titration von PO_4^{3-} im Hinblick auf eine Vereinfachung zu untersuchen.

Flaschka und *Holasek*[6,7] bestimmen PO_4^{3-} indirekt komplexometrisch, indem sie es zunächst als $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ fällen. Nach einigen Stunden Stehen wird der Niederschlag abfiltriert und gründlich mit verd. NH_3 gewaschen. Der Niederschlag wird dann in verd. HCl gelöst, die Lösung im Überschuß mit Komplexonmaßlösung versetzt, mit verd. NaOH neutralisiert und durch Zusatz von Puffergemisch auf $p_H = 10$ gebracht. Schließlich wird der Komplexonüberschuß mit einer $MgSO_4$- oder $MgCl_2$-Maßlösung gegen Eriochromschwarz T bis zum Farbumschlag von Blau nach Rot zurücktitriert. In praktisch gleicher Weise verfahren *Fleischer*[5] und Mitarbeiter bei der komplexometrischen Bestimmung von PO_4^{3-} im Anschluß an den Schöniger-Aufschluß. Obwohl wir bisher keine entsprechende Literaturangabe fanden, läßt sich die Methode auch dergestalt variieren, daß man PO_4^{3-} mit einer $MgCl_2$-Maßlösung im Überschuß fällt, den Niederschlag abfiltriert und im Filtrat den Überschuß an Mg^{2+} mit Komplexonmaßlösung zurücktitriert.

Bei exakter Einhaltung der von den oben genannten Autoren angegebenen Arbeitsvorschriften erhält man bei gut erkennbarem Titrationsendpunkt genaue Ergebnisse. Beiden Methoden haften jedoch erhebliche Mängel an. Das Fällen, Isolieren und Auswaschen des Niederschlages in stark ammoniakalischem Medium ist relativ langwierig, zudem sehr unangenehm für den Bearbeiter durch die damit verbundenen NH_3-Dämpfe. Die Fällung neigt zur Kristallisationsverzögerung; gelegentlich fällt der Niederschlag unfiltrierbar amorph und muß umgefällt werden. Bei der zweiten Methode wird, bedingt durch das gründliche Auswaschen, das Titrationsvolumen des Filtrates häufig zu groß, so daß eingeengt werden muß.

Eine interessante Methode zur Phosphatbestimmung geben *Sawarow*[8] und Mitarbeiter an. Sie titrieren die Lösung bei $p_H = 10$ mit einer $MgCl_2$-Maßlösung gegen Erio T. Um die Bildung des $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ zu beschleunigen, setzen sie der Lösung Raschigringe oder Glasperlen zu und titrieren unter kräftigem Schütteln bis zum Farbwechsel von Blau nach Rot. Da der Umschlag unscharf ist und nicht als Endpunkt verwendet werden kann, wird etwas $MgCl_2$-Maßlösung im Überschuß zugefügt und dieser mit einer Na_2HPO_4-Maßlösung bis zum nunmehr scharfen Umschlag von Rot nach Blau zurücktitriert. Die Verfasser arbeiten allerdings in relativ konz. Lösungen (zirka 0,7-m). Eigene Versuche ergaben, daß in verd. Lösungen (zirka 0,02-m) auch der zweite Farbwechsel unscharf ist, so daß die Methode zur Mikrobestimmung nicht brauchbar ist.

Wir versuchten, unter Beibehaltung dieses Prinzips den $MgCl_2$-Überschuß mit einer Komplexonmaßlösung zurückzutitrieren. Wir erhielten zwar bei schneller Titration am Äquivalenzpunkt einen Umschlag von Rot nach Blau, jedoch färbte sich die Lösung sofort wieder rot, weil unter dem Einfluß des Komplexons Mg^{2+} aus dem Niederschlag in Lösung geht. Wir fanden schließlich, daß die Rücktitration des $MgCl_2$-Überschusses mit Komplexon auch in sehr verd. Lösungen einen scharfen Umschlag ergibt, wenn der Titrationslösung zirka 50% Äthanol zugesetzt werden. In diesem Medium erwies sich $MgNH_4PO_4$ in Komplexon als praktisch unlöslich. Diese neue Variation der indirekten komplexometrischen Phosphatbestimmung stellt eine wesentliche Vereinfachung der bisherigen Methode dar, da das Abfiltrieren und quantitative Auswaschen des Niederschlages entfällt. Halogenide, Sulfat und Nitrat stören in den Mengen, wie sie beim Schöniger-Aufschluß entstehen, nicht. Spuren von Schwermetallen können durch Zusatz von etwas KCN maskiert werden.

Nachstehend sind einige unserer Analysenergebnisse zusammengestellt. In Tabelle 1 werden die Ergebnisse von Titrationen reiner anorganischer Phosphatlösungen mit einem Gehalt von zirka 3 bis 20 mg PO_4^{3-} aufgeführt. Die Abweichungen vom theoretischen Wert betragen maximal 0,05 mg PO_4^{3-}. Tabelle 2 enthält Bestimmungen von Phosphor nach

Schöniger. Da uns leider nur eine definierte organische Phosphorverbindung zur Verfügung stand, mußten wir auf technische Produkte zurückgreifen. Tabelle 2 zeigt, daß auch die Bestimmungen organischen Phosphors innerhalb der üblichen Fehlergrenze des Schöniger-Verfahrens von $\pm$ 0,3% absolut bleiben. Zur Kontrolle wurde das Phosphat teilweise nach der Chimolac-Methode[9] bestimmt.

Tabelle 1. Komplexometrische Titration von Phosphatlösungen

Phosphat p. a.	mg PO_4^{3-}		
	berechnet	gefunden	
		maßanalytisch	Chimolac-Meth.[9]
KH_2PO_4	3,49	3,44	
KH_2PO_4	7,00	6,95	
$NH_4H_2PO_4$	9,70	9,65	
KH_2PO_4	10,79	10,77	
KH_2PO_4	10,95	10,97	
KH_2PO_4	12,32	12,30	
KH_2PO_4	12,70	12,70	12,66
$NH_4H_2PO_4$	12,90	12,90	13,00
KH_2PO_4	14,00	14,00	13,98
Na_2HPO_4	19,00	19,00	18,98

Tabelle 2. Verbrennung nach *Schöniger* mit anschließender komplexometrischer Titration des Phosphates

Verbindung	% P theor.	% P komplex. titriert			% P Chimolac-Meth.[9]		
2,2,2-Trichlor-1-oxyäthylphosphonsäuredimethylester, reinst	12,03	11,7, 11,8, 11,8,	11,9, 11,8, 12,0,	12,1 11,7 12,2	12,3, 11,7,	12,2 11,8	
Mittel...			11,9		12,0		
Alkylphosphat, techn.	—	3,69,	3,63,	3,59	3,67,	3,70,	3,78
Mittel...			3,64			3,72	
Alkylphosphat, techn.	—	4,04,	4,05,	4,28	4,06,	4,17,	4,21
Mittel...			4,12			4,15	
Triallylphosphat, techn.	—	14,1,	14,0,	14,1	14,1,	14,2,	14,3
Mittel...			14,1			14,2	

Experimenteller Teil

Verbrennung nach Schöniger

Eine eingehende Beschreibung der Methode erübrigt sich[1–5]. Für Einwaagen bis zu 20 mg verwendeten wir einen 300-ml-Erlenmeyer-

kolben, bei geringeren Phosphorgehalten wogen wir bis zu 50 mg ein und verbrannten in einem 500-ml-Kolben. Die Verwendung eines am Platindraht angeschweißten Stückes Platindrahtnetz zum Halten der in Filtrierpapier gewickelten Einwaage, wie es *Schöniger*[2] angibt, empfiehlt sich für phosphorhaltige Verbindungen nicht, da das Netz meist schon nach einer Verbrennung durch „Phosphorkorrosion"[10] zerstört wird. Vorteilhafter benutzt man einen etwas dickeren Platindraht (zirka 1 mm Durchmesser), der am Ende zur Aufnahme der Einwaage zu einer kleinen Spirale geformt wird. Wenn die Spirale nach einer größeren Anzahl von Verbrennungen spröde und brüchig geworden ist, bricht man sie ab und formt eine neue. Als Absorptionsflüssigkeit für die Verbrennungsprodukte verwendeten wir 5 bis 10 ml HNO_3 (1 : 2).

Komplexometrische Phosphatbestimmung

1. *Reagenzien*

0,02-m $MgCl_2$-Maßlösung: 4,067 g $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ aufgefüllt auf 1000 ml.

0,02-m Komplexonmaßlösung (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure): 7,442 g $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2\,H_2O$ aufgefüllt auf 1000 ml.

Indikatorverreibung: 1 g Eriochromschwarz T mit 300 g NaCl p. a. verrieben.

Puffergemisch $p_H = 10$: 70 g NH_4Cl p. a. mit 570 ml konz. NH_3 p. a. ($d = 0{,}90$) übergossen und auf 1000 ml aufgefüllt.

Äthanol, 96%ig.

KCN p. a.

KH_2PO_4 p. a.

2. *Titerstellung der Komplexonlösung*

200 bis 250 mg KH_2PO_4 werden genau eingewogen, in Wasser gelöst und auf 250 ml aufgefüllt. Genau 20 ml (Bürette) dieser Lösung werden mit 5 ml Puffergemisch, einer Spatelspitze Indikatorverreibung, einigen Raschigringen und portionsweise unter kräftigem Schütteln mit genau 8 ml 0,02-m $MgCl_2$ versetzt, wobei $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ ausfällt und die anfangs blaue Farbe der Lösung in Rot übergeht. Man versetzt die Lösung nun mit dem gleichen Volumen Äthanol und titriert mit 0,02-m Komplexon auf Reinblau zurück. Der Umschlag ist sehr scharf und erfolgt auf einen Tropfen genau. In gleicher Weise titriert man einen Blindversuch, wobei man statt 20 ml KH_2PO_4-Lösung 20 ml Wasser verwendet.

E_1 = Einwaage an KH_2PO_4 in mg.

a_1 = Verbrauch an 0,02-m Komplexon in ml (Hauptversuch).

b_1 = Verbrauch an 0,02-m Komplexon in ml (Blindversuch).

Faktor von 0,02-m $MgCl_2$: $f = b_1 \cdot 0{,}125$.

Titer von 1 ml 0,02-m Komplexon:

$$t = \frac{E_1 \cdot 0{,}0558}{(b_1 - a_1)} \text{ mg } PO_4^{3-}.$$

3. *Titration einer unbekannten Phosphatlösung*

20 ml der Lösung mit zirka 5 bis 25 mg PO_4^{3-} werden mit Puffergemisch gegen Methylrot neutralisiert. Falls die Titration im Anschluß an die Verbrennung nach *Schöniger* erfolgt, wird die Absorptionslösung kurz aufgekocht, neutralisiert und auf zirka 20 ml verdünnt. Die Lösung wird mit 5 ml Puffergemisch auf $p_H = 10$ eingestellt und mit einer Spatelspitze KCN versetzt. Nach Zugabe von einigen Raschigringen und einer Spatelspitze Indikatorverreibung wird die Lösung unter kräftigem Schütteln langsam mit 0,02-m $MgCl_2$ bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Man gibt noch zirka 1 ml 0,02-m $MgCl_2$ im Überschuß zu und liest dann den genauen Verbrauch an 0,02-m $MgCl_2$ ab. Danach versetzt man die Lösung mit dem gleichen Volumen Äthanol und titriert mit 0,02-m Komplexon auf Reinblau zurück.

E_2 = Einwaage an Analysensubstanz in mg.
c_2 = Verbrauch an 0,02-m $MgCl_2$ in ml.
a_2 = Verbrauch an 0,02-m Komplexon in ml.
f = Faktor von 0,02-m $MgCl_2$.
t = Titer von 0,02-m Komplexon.

$$\% \; PO_4^{3-} = \frac{(c_2 \cdot f - a_2) \cdot t \cdot 100}{E_2}.$$

Zusammenfassung

In Anlehnung an eine von *Sawarow*[8] und Mitarbeitern veröffentlichte Methode wird eine neue einfachere Modifikation der indirekten komplexometrischen Bestimmung von Phosphat mitgeteilt, die die umständliche Isolierung des mit überschüssigem Magnesiumchlorid als Magnesiumammoniumphosphat gefällten Phosphats umgeht. Es wurde gefunden, daß der Magnesiumchloridüberschuß in 50%iger äthanolischer Lösung auch in Gegenwart des Niederschlages sehr genau mit Komplexon gegen Eriochromschwarz T zurücktitriert werden kann, da Magnesiumammoniumphosphat in diesem Medium in Komplexon praktisch unlöslich ist. Die Methode ist besonders zur Phosphatbestimmung im Anschluß an die Verbrennung nach *Schöniger* gedacht.

Summary

In dependence on a method published by *Sawarow* and his associates, a new simplified modification is given of the indirect complexometric determination of phosphate, which avoids the tedious isolation of the phosphate precipitated as magnesium ammonium phosphate by means of excess magnesium chloride. It was found that the excess of magnesium chloride can be titrated accurately in 50% ethanol solution, even in the presence of the

precipitate, by complexone with eriochrome black T as indicator, since the magnesium ammonium phosphate is practically insoluble in complexone in this medium. The method is intended particularly for the determination of phosphate in connection with the *Schöniger* combustion procedure.

Résumé

Sur la base d'une méthode publiée par *Sawarow* et ses collaborateurs l'auteur communique une nouvelle modification simple de la détermination complexométrique indirecte des phosphates qui permet d'éviter les complications de l'isolement du phosphate en le précipitant sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien par un excès de chlorure de magnésium. Il a été établi que l'excès de chlorure de magnésium pouvait être dosé en retour avec une grande précision, par le complexon, en présence de noir ériochrome T et du précipité dans une solution éthanolique à 50%; le phosphate ammoniaco-magnésien est en effet pratiquement insoluble dans le complexon dans un tel milieu. La méthode a été particulièrement étudiée pour son application au dosage des phosphates après combustion par la méthode de *Schöniger*.

Literatur

[1] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123.
[2] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 869.
[3] *L. Erdey, L. Mazor* und *T. Meisel*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 140.
[4] *M. Boetius, G. Gutbier* und *H. Reith*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 321.
[5] *K. D. Fleischer, B. C. Southworth, J. H. Hodecker* und *M. M. Tuckerman*, Analyt. Chemistry **30**, 152 (1958); Z. analyt. Chem. **163**, 386 (1958).
[6] *H. Flaschka* und *A. Holasek*, Mikrochem. **39**, 101 (1952).
[7] *G. Schwarzenbach*, Die komplexometrische Titration. 2. Aufl. Stuttgart: 1956. S. 89.
[8] *G. W. Sawarow, G. A. Schitarjew* und *N. T. Karabanow*, Sawodskaja Laboratorija (russ.) **22**, 650 (1956); Chem. Zbl. **1957**, 14079.
[9] *S. Zechner* und *V. Reppestam*, Z. analyt. Chem. **163**, 423 (1958).
[10] *G. Bauer*, Chem.-Ztg. **62**, 257 (1938).
[11] *W. Merz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 456.
[12] *R. Belcher* und *A. M. G. Macdonald*, Talanta **1**, 185 (1958).

The Technical College, Coventry

Studies in Qualitative Inorganic Analysis. XIII*

Reduction of Arsenic(V) with Ammonium Iodide and Subsequent Precipitation of Arsenic Sulphide

By

W. M. Dowson

(Received April 10, 1959)

It is necessary to precipitate the copper/tin group sulphides at low acidity (about 0.3 *N*) to ensure complete separation of cadmium and tin. When arsenic is present in the higher valency state, hydrogen sulphide must be passed through the slightly acid solution for a very long time before any precipitate of arsenious sulphide is obtained.

In the scheme recommended by the *Midlands Association for Qualitative Analysis* for the examination of cations[1] the solution is oxidised with bromine water before precipitating the copper/tin group sulphides. This ensures that any tin will be in the stannic condition and permits a more satisfactory parting of the tin group from the copper group. If arsenic(III) is present it will be oxidised by the bromine water to arsenic(V).

In order to precipitate arsenic sulphide from the arsenic(V) solution, two procedures are available:

1. To increase the acidity to about 6 *N* HCl. At this high acidity arsenic sulphide is completely and readily precipitated.

2. To reduce the arsenic(V) to the lower valency state so that separation of arsenious sulphide may be accomplished at low acidity.

If method 1 is followed two separate precipitations of the copper/tin group sulphides must be made, one at low acidity and the other at high acidity. Furthermore, the high concentration of hydrochloric acid must be reduced before proceeding to the iron group and the full procedure takes considerable time.

---

* Part XII. Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 635.

Method 2 enables arsenious sulphide to be separated with the other copper/tin group sulphides in one operation, thereby simplifying the process.

Sulphurous acid and ammonium iodide have been used as reducing agents for this purpose. The former is the less efficient and leads to sulphate formation, which was objectionable in the classical scheme for the separation of cations because barium and strontium, if present, would form insoluble sulphates.

Possible objections to the use of ammonium iodide are:

1. During the reduction free iodine is formed which will oxidise hydrogen sulphide to sulphate.

2. Copper(II) will precipitate as cuprous iodide.

3. Mercury(II) will precipitate as mercuric iodide; this will dissolve in excess of ammonium iodide to form the complex mercuric-iodide which may not decompose satisfactorily with hydrogen sulphide.

The present work was undertaken to determine the conditions for reduction of arsenic(V) by ammonium iodide at low acidity, and subsequent precipitation of the arsenious sulphide by hydrogen sulphide on a semimicro scale. The behaviour of tin, copper and mercury after similar treatment was also studied.

Experimental

1. Reduction of Arsenic(V) by Ammonium Iodide and Separation of Arsenious Sulphide

0.4-ml portions of 5% sodium arsenate ($Na_2HAsO_4 \cdot 12\,H_2O$) solution were acidified with three drops of 4 *N* HCl diluted to 1 ml and reduced by boiling with ammonium iodide solution for approximately 30 seconds. H_2S was passed through the hot solution until cool. The precipitate was centrifuged and the solution reheated to boiling. H_2S was again passed until the solution was cool. After separating the precipitate, the solution was boiled with more ammonium iodide and H_2S was passed a third time.

NH_4I added		1st Passage of H_2S	2nd Passage of H_2S	3rd Passage of H_2S after boiling with more NH_4I
20% soln.	10% soln.			
3 drops		consid. ppt.	consid. ppt.	No ppt.
2 drops		consid. ppt.	consid. ppt.	negl. ppt.
	2 drops	consid. ppt.	consid. ppt.	slight ppt.
	1 drop	consid. ppt.	consid. ppt.	consid. ppt.

In the above experiments 20 mg of sodium arsenate ($Na_2HAsO_4 \cdot 12\,H_2O$) were present in the test solution. It would seem, therefore, that in semimicro qualitative analysis 4 drops of 10% NH_4I should be

added to reduce As(V). The procedure would then be: Boil for approx. 30 seconds, pass H_2S till the solution is cool; without centrifuging reheat the solution to boiling and again pass H_2S till the solution is cool. The precipitate should be coagulated and the supernatant liquid clear.

2. (a) The Behaviour of Copper(II) towards Ammonium Iodide and Subsequent Effect of Hydrogen Sulphide

Although copper(II) is reduced by iodide ion to give insoluble cuprous iodide, the reaction is quantitative only between p_H 4 and p_H 5.5. 1 ml of solution containing 5 mg of copper sulphate ($CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$) was acidified with 3 drops 4 *N* HCl and 4 drops 10% NH_4I added. The solution was boiled for 30 seconds. There was a small white precipitate of cuprous iodide which was separated by centrifuging.

Residue. Washed till washings gave no reaction with H_2S. White ppt. suspended in 1 ml water, 1 drop 4 *N* HCl added and H_2S passed. Converted to black copper sulphide	*Solution.* More NH_4I added and further slight deposit of cuprous iodide obtained. Without separating, the mixture was warmed and H_2S passed. The ppt. was then separated and the solution boiled till free from H_2S. This solution gave no reaction for copper with ferrocyanide

Hence hydrogen sulphide should convert any cuprous iodide to sulphide and separation of the copper as sulphide should be complete.

(b) The Behaviour of Copper Sulphide, Obtained by Precipitation with Hydrogen Sulphide from a Copper Solution Reduced with Ammonium Iodide, towards N/2 Potassium Hydroxide

1 ml of solution containing 5 mg copper sulphate ($CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$) was reduced with 10% NH_4I as before and without separating the cuprous iodide, H_2S was passed. The precipitate was separated, washed, and boiled with 2 ml KOH. The solution was centrifuged.

Residue (Copper sulphide). Boiled with 1.5 *N* HCl. Did not dissolve; soln. gave no reaction for cadmium	*Solution.* Acidified with HCl and H_2S passed. Very slight brown turbidity; amount typical of that obtained from copper sulphide precipitated from a copper solution which had not been reduced with ammonium iodide

(c) The Behaviour of Cuprous Iodide towards N/2 Potassium Hydroxide

Some cuprous iodide, obtained by treating copper sulphate solution with ammonium iodide, was separated and washed. On boiling with *N*/2 potassium hydroxide solution the white precipitate turned yellowish and then darkened but did not dissolve.

Conclusions on precipitation and separation of copper sulphide after reduction of the cupric salt with ammonium iodide.

1. Only a small amount of cuprous iodide should be obtained after reduction with ammonium iodide, and this can be ignored because hydrogen sulphide converts it to copper sulphide (see 2a).

2. Precipitation of the copper as sulphide is complete (see 2a).

3. The copper sulphide behaves normally towards *N*/2 potassium hydroxide used as the parting reagent (see 2b).

4. Even should the conversion of cuprous iodide to sulphide be incomplete, the cuprous iodide will not pass through to the tin group (see 2c).

3. The Effect of Ammonium Iodide on Tin(II) and Tin(IV). Precipitation of Stannic Sulphide from Tin(IV) Solution after Treating with Ammonium Iodide

1 ml of solution containing 5 mg stannous chloride ($SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$) was acidified with sufficient dil. HCl to keep the tin in solution, and boiled for 30 seconds with 4 drops of 10% NH_4I. The solution was divided into 2 parts which were treated separately:

(a) Bromine water was added, drop by drop, and was absorbed.

(b) H_2S was passed. Initial precipitate was yellow but then turned nearly black.

A further 0.5 ml of solution containing 2.5 mg stannous chloride was acidified with dil. HCl and oxidised with bromine water. After having boiled off the excess of bromine, the olution was reduced with NH_4I and H_2S passed. The typical yellow stannic sulphide precipitate was obtained; it readily dissolved in *N*/2 KOH and was reprecipitated in the "tin" group. A satisfactory analysis and identification of the "tin" group was made. Hence tin(II) does not appear to be oxidised nor tin(IV) reduced by ammonium iodide. There does not seem to be any adverse effect on the precipitation, separation, or identification of tin(IV) sulphide.

4. The Effect of Ammonium Iodide on Mercury(II)

1 ml of a solution of mercuric chloride containing 10 mg $HgCl_2$ required 5 drops of 10% NH_4I to precipitate mercuric iodide and redissolve this precipitate. After treating 1 ml of a solution containing 5 mg $HgCl_2$ with excess (4 drops) 10% NH_4I and passing H_2S the precipitate was

first orange then yellow and finally turned nearly black. On reheating the solution and again passing H_2S the precipitate became full black. It was separated by centrifuging. The solution gave no further precipitate with H_2S showing that precipitation was complete. After treating the residue with $N/2$ KOH a satisfactory analysis of the "copper" group was made. An insignificant coloration was obtained in the "tin" group.

5. The Precipitation of Arsenic and Mercury Sulphides from a Solution Containing Arsenic(V) and Mercury(II) Reduced by Ammonium Iodide

1 ml of solution containing 20 mg of sodium arsenate, 10 mg of mercuric chloride and 3 drops of 4 N HCl was treated with bromine water and boiled to remove excess. 5 drops of 10% NH_4I were added to precipitate and redissolve the mercuric iodide; then a further 3 drops were added. The solution was reduced by boiling and the sulphides precipitated as in experiment 1.

(a) After separation of the sulphides the solution was boiled to remove H_2S, and again reduced with more NH_4I. On passing H_2S no further precipitate was obtained. Hence complete separation had been attained.

(b) The mixed sulphides were parted with $N/2$ KOH. The black precipitate remaining in the "copper" group gave a positive reaction for mercury, but was difficult to wash owing to the fine state of division of the mercury sulphide, i. e. some mercury sulphide remained in suspension after centrifuging. More satisfactory washing was obtained by using 1 ml of water plus 2 drops of saturated ammonium sulphate instead of water.

(c) Arsenic was satisfactorily identified in the "tin" group, but some mercury sulphide accompanied the arsenic sulphide. This again may have been due to the very finely divided mercury sulphide.

6. Sulphate Formation by Passage of Hydrogen Sulphide through a Weakly Acid Solution Reduced by Ammonium Iodide

A recent paper by *Andrews*, *Bark* and *Dowson*[2] showed that hydrogen sulphide passed through a weakly acid solution containing nitrate, iron(III), and arsenic(V) ions, reduced by ammonium iodide, formed no sulphate.

7. Effect of Ammonium Iodide on Less Common Elements

Some less common elements are reduced by ammonium iodide, e. g. selenium(IV) (to metal), vanadium(V) to the lower valency green compound, and some modification to the cation scheme would be necessary if they were present.

Summary

Arsenic(V) can be reduced with ammonium iodide in dilute acid solution and arsenious sulphide satisfactorily precipitated. The reagent does not prevent the separation of the sulphides of copper, tin(IV) and mercury, nor result in oxidation of sulphide to sulphate. In the absence of "less common" elements arsenic(V) is more simply separated as arsenious sulphide after reduction of the dilute acid solution with ammonium iodide, than by precipitation from a solution strongly acidified with hydrochloric acid.

Zusammenfassung

Arsen(V) läßt sich in verd. Säure mit Ammoniumjodid reduzieren und dann als Arsentrisulfid zufriedenstellend ausfällen. Das Reagens beeinträchtigt die Abtrennung der Sulfide des Kupfers, des vierwertigen Zinns und des Quecksilbers nicht und führt auch nicht zur Oxydation von Sulfid zu Sulfat. Bei Abwesenheit seltenerer Elemente ist es einfacher, den angegebenen Weg zu wählen, als die Fällung des Arsen(V) unmittelbar in stark salzsaurer Lösung vorzunehmen.

Résumé

L'arsenic(V) peut être réduit par l'iodure d'ammonium en solution acide diluée et le sulfure arsénieux précipité de façon satisfaisante. Le réactif n'empêche pas la séparation des sulfures de cuivre, d'étain(IV) et de mercure et ne provoque pas l'oxydation des sulfures en sulfates. En l'absence d'éléments «moins communs» l'arsenic(V) est plus simplement séparé sous forme de sulfure arsénieux après réduction par l'iodure d'ammonium de la solution acide diluée que par précipitation dans une solution fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique.

References

[1] "Semi-micro Qualitative Inorganic Analysis", Midlands Association for Qualitative Analysis. Printed for the Association by Stanford & Mann, Ltd., Birmingham, England.

[2] *R. Andrews, L. S. Bark* and *W. M. Dowson*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 552.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck

Zur mikroskopischen Identitätsprüfung und zur Polymorphie der Sexualhormone

Von

M. Brandstätter-Kuhnert und **A. Kofler**

(Eingegangen am 10. April 1959)

Die Identifizierung der Sexualhormone und der synthetischen Verbindungen mit analoger Wirkung ist dadurch erschwert, daß es sich jeweils um eine größere Anzahl von Stoffen handelt, die das gleiche relativ große Grundmolekül besitzen und sich nur in den Seitenketten unterscheiden. Obwohl es nicht an Einzelreaktionen fehlt, sehen sich die Verfasser von Arzneibüchern gezwungen, die Identitätsprüfung in vielen Fällen durch Herstellung von Derivaten, deren Reinigung und Schmelzpunktsbestimmung zu sichern. Der Substanzverbrauch bewegt sich dabei zwischen 20 und 50 mg.

Es war daher naheliegend zu prüfen, ob durch Anwendung der thermomikroskopischen Methode nach *L.* und *A. Kofler*[1] eine befriedigende Charakterisierung der Substanzen zu erreichen ist, die eine sichere Unterscheidung gewährleistet. Die Untersuchung erfolgte in der für die Methode üblichen Weise, wobei die Identifizierung durch Bestimmung des Schmelzpunktes (möglichst im Gleichgewicht), zweier eutektischer Temperaturen und der Lichtbrechung der Schmelze durchgeführt wird. Die Temperaturen der Lichtbrechungsgleichheit sind zur wahlweisen Benützung für das in der Kofler-Tabelle vorgeschriebene Rotfilter und für Natriumlicht angegeben.

Von den 17 in Tabelle 1 angeführten Präparaten ist bei 13 die Bestimmung des Schmelzpunktes im Gleichgewicht möglich, bei zwei Stoffen wachsen die Restkristalle erst nach Unterkühlung weiter (Pseudo-Gleichgewicht), in einem Fall ist die Kristallisationsgeschwindigkeit zu gering und eine Substanz schmilzt unter Zersetzung. Mit Ausnahme von drei Stoffen, deren Schmelze nicht temperaturbeständig ist, kann bei allen Substanzen die Lichtbrechung der Schmelze bestimmt werden.

Tabelle 1

F. °C		Eutektische Temperatur mit						Glaspulver n_D	Temp. °C	
		Benzil	Acetanilid	Phenacetin	Benzanilid	Salophen	Dicyandiamid		Rotlicht	Na-Licht
107	Dipropionylöstradiol	70	83					1,5101	83— 85	86— 87
108	Dipropionylstilböstrol ...	72	87					1,5101	91— 92	96
121 (111—112)	Diacetyldienöstrol		91	103				1,5204	121—122	126—127
122	Propionyltestosteron		74	93				1,5000	117—118	122—123
123	Stilböstroldimethyläther .		103	115				1,5299	113—114	118—119
123	β-Progesteron		73	91				s. α-Progesteron		
131	α-Progesteron		76	95				1,5204	117—118	121—122
155	Testosteron			107	120			1,5204	153—154	157—158
165	Methyltestosteron			112	123			1,5204	143—144	144—145
172	Stilböstrol				117	139		1,5299	181—182	185—187
178	Östradiol				138	153		1,5403	178—180	182—184
185	Äthinylöstradiol				136	151		1,5403	177—178	179—180
185—190	Hexöstrol.....				127	146	175		Zersetzung	
190—195	Benzoylöstradiol.....				146	—165—	—185—	1,5403	180—183	187—188
233	Dienöstrol					168	205	1,5403	224—226	225—227
262 (254)	Östron					178	—205—		Zersetzung	
271—276	Äthinyltestosteron					186	208		Zersetzung	

Erwartungsgemäß sind die Lichtbrechungsunterschiede von so nahe verwandten Stoffen nicht groß, doch reichen sie im Zusammenwirken mit den eutektischen Temperaturen und den Schmelzpunkten für eine einwandfreie Unterscheidung aus. Nur bei Östradiol und Äthinylöstradiol sind die Lichtbrechungswerte und die eutektischen Temperaturen zu ähnlich, um eine Unterscheidung zu ermöglichen. Allerdings besteht eine Schmelzpunktsdifferenz von 7°, so daß eine Verwechslung kaum in Betracht kommt. Doch haben wir für Äthinylöstradiol noch eine spezifische Reaktion ausgearbeitet, die eine sichere Unterscheidung der beiden Stoffe ermöglicht. Die drei zersetzlichen Stoffe, bei denen wir auf die Bestimmung der Lichtbrechung der Schmelze verzichten mußten, liegen bezüglich der Schmelzpunkte und der eutektischen Temperaturen so günstig, daß ihre Identitätsprüfung mit der Bestimmung dieser drei Konstanten gesichert ist. Wir haben in diesen Fällen noch zusätzlich die Brechungsindizes der durch Sublimation gewonnenen Kristalle angegeben.

Die mikroskopische Identifizierung wäre nicht vollständig, wollte man nicht auch auf die Erscheinungen achten, die während des Erhitzens der Kristalle und am wiedererstarrten Präparat zu beobachten sind. Sie stellen eine Ergänzung für die Zahlenwerte dar und sind von diagnostischem Wert. Die unter dem Abschnitt „Besondere Kennzeichen" zusammengefaßte Beschreibung der einzelnen Substanzen gibt Auskunft über Sublimation, Beobachtung des Kristallisationsvorganges aus dem Gleichgewicht (Glgw.) und Untersuchungen an dem durch Abkühlen aus der Schmelze gebildeten Kristallisat. Die Angaben über das Verhalten der erstarrten Schmelze sind hier zugunsten der Polymorphieuntersuchung ausführlicher gehalten, als es für die Identifizierung notwendig ist.

Die Mehrzahl der Sexualhormone ist polymorph (Tabelle 2). Drei Verbindungen liegen bereits im Handelspräparat in einer instabilen Form

Tabelle 2

Dipropionylöstradiol	I. 107°	II. 97°	III. 82°		
Dipropionylstilböstrol ...	I. 108°	II. 91°			
Diacetyldienöstrol	I. 121°	II. 112°			
Propionyltestosteron	I. 122°	II. —	III. 74°		
Stilböstroldimethyläther.	I. 123°	II. —	III. —		
Progesteron	I. 131°	II. 123°	III. 111°	IV. 106°	V. 100°
Testosteron	I. 155°	II. 148°			
Methyltestosteron	165°				
Stilböstrol	I. 172°	II. 162°			
Östradiol	I. 178°	II. 169°			
Äthinylöstradiol	185°				
Hexöstrol	185—190°				
Benzoylöstradiol	I. 190—195°	II. 177,5°	III. 176°	IV. —	
Dienöstrol	233°				
Östron	I. 262°	II. 256°	III. 254°		
Äthinyltestosteron	271—276°				

vor. Bei Diacetyldienöstrol und Östron gelangen bei der üblichen mikroskopischen Schmelzpunktsbestimmung nacheinander zwei Schmelzpunkte zur Beobachtung, da sich nur ein Teil der instabilen Kristalle während des Erhitzens in die höchstschmelzende Form umwandelt. β-Progesteron stellt eine relativ beständige instabile Modifikation dar, die ohne Umwandlung bei der tieferen Temperatur schmilzt. Die übrigen instabilen Modifikationen (Mod.) können aus der Schmelze durch neuerliches Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur bzw. Auflegen auf den vorgewärmten Heiztisch erzeugt werden.

Besondere Kennzeichen

Dipropionylöstradiol: Glgw.: Rechtecke, Prismen. Die Schmelze erstarrt glasig; bei Erwärmen auf 60° entstehen meist dreierlei Sphärolithe: Mod. III bildet verfilzt fasrige Sphärolithe mit spitz zulaufenden Strahlen, die rasch wachsen. Mod. II ist breitstrahlig mit fast glatter Front und Mod. I bildet ebenfalls breite Strahlen, aber mit gezähnter Front. Mod. III wird direkt von Mod. II oder auch spontan in II umgewandelt. Ihr Schmelzpunkt (F II 82°) ist nur schwer bestimmbar. Die Umwandlung von Mod. II in Mod. I erfolgt dagegen so langsam, daß F II 97° im Gleichgewicht bestimmt werden kann. Glgw.: Sechsecke, Rhomboide, Prismen.

Dipropionylstilböstrol: Glgw.: derbe Körner, Prismen. Die Schmelze erstarrt zu instabilen Sphärolithen, die sich beim Erwärmen umwandeln. F II 91° ist nicht ohne weiteres bestimmbar.

Diacetyldienöstrol: Das Präparat schmilzt teilweise bei 111 bis 112° mit Glgw.: Rauten. Andere Kristalle wandeln sich vorher in Mod. I um. Glgw.: Körner, zugespitzte Prismen. Die Schmelze erstarrt zu stabilen und zu rascher wachsenden instabilen Sphärolithen. Das Verhalten der beiden Modifikationen ist enantiotrop; beim Erwärmen wird zunächst Mod. I in Mod. II umgewandelt, ab etwa 95° aber findet eine Rückverwandlung in Mod. I statt.

Propionyltestosteron: Glgw.: Körner, Prismen. Die Schmelze erstarrt sehr träg, teils zu einem feinnadelig verfilzten, stabilen Kristallisat, teils zu strahligen oder sphärolithischen, instabilen Aggregaten, die bald umgewandelt werden. Bei 50 bis 55° wächst aus der Schmelze die stabile Mod. in gekrümmtstrahligen Sphärolithen (federbuschartig), die instabile in strahligen, meist an der Front der stabilen Kristalle induzierten Aggregaten, die sich entweder durch Berührung mit Mod. I oder auch spontan von vielen Stellen aus in Mod. I umwandeln. Eine dritte Mod. entsteht seltener in dünnen Rhomboiden oder sechseckigen Einzelkristallen, die anschließend langsam umgewandelt werden. F III 74°. Glgw.: Rhomboide, Sechsecke, Prismen mit grauen Interferenzfarben.

Stilböstroldimethyläther: Ab 110° Sublimation von kleinen Sechsecken, Rauten, Stäbchen. Glgw.: Rauten, Sechsecke, Prismen. Die Schmelze erstarrt meist zu zweierlei instabilen Sphärolithen. Mod. III wird bald fleckig umgewandelt, bei weiterem Erwärmen tritt nochmalige Umwandlung in Mod. I ein. Die Bestimmung der Schmelzpunkte der instabilen Mod. ist nicht gelungen.

β-Progesteron: Das Handelspräparat stellt die instabile Mod. II 123° gegenüber der Mod. I (132°) = α-Progesteron dar. Glgw.: Mod. II: Rechtecke, Sechsecke, Rauten, Prismen. Die Schmelze erstarrt glasig, bei neuer-

lichem Erwärmen auf 60 bis 65° entstehen verschiedene Sphärolithe. Am häufigsten bildet sich Mod. III als feinstrahlige, meist fasergedrillte, glattrandige Sphärolithe mit niedrigeren Interferenzfarben (F III 111° mit Glgw.: kleine Nadeln). Mod. IV beginnt in der Regel von prismatischen oder laubblattartigen Einzelkristallen zu geradstrahligen Sphärolithen mit höheren Interferenzfarben zu wachsen; die beiden Mod. III und IV sind enantiotrop. Der Umwandlungspunkt liegt um 90°, die Umwandlung erfolgt sehr langsam. F IV 106°. Glgw.: Dreiecke, Fünfecke, Prismen und Rauten. Mod. V bildet sich seltener. Sie wächst in Form von Strahlensternen mit gefiederter Struktur, die langsam von Mod. IV und III umgewandelt werden. Der Schmelzpunkt (F V 100°) ist meist bestimmbar. Glgw.: kleine Dreiecke, Spindeln, Nadeln.

Mod. II wächst nach Impfen bei Raumtemperatur in feinstrahligen, fasergedrillten Aggregaten, spontan bei 60° mit spießartig vortreibender Kristallisationsfront; sie wandelt alle anderen Modifikationen um. Ihre spontane Bildung unterbleibt aber häufig.

Beim Impfen der Schmelze mit α-Progesteron wachsen sehr langsam Körner der Mod. I. Eine Umwandlung von Mod. II (= β-Progesteron) durch Mod. I (= α-Progesteron) ist nicht feststellbar.

α-Progesteron: Glgw.: derbe Körner und Prismen. Die Schmelze erstarrt glasig, beim Erwärmen zeigt sich das gleiche Verhalten wie bei β-Progesteron.

Testosteron: Ab 130° Sublimation von wenig Körnern, Stäbchen, Nadeln. Glgw.: Körner, Prismen. Die Schmelze erstarrt glasig, bei 90° entstehen breitstrahlige, instabile Sphärolithe (F II 148°), die sich bald von mehreren Herden umwandeln. Daneben bilden sich feinstrahlige, stabile Sphärolithe.

Methyltestosteron: Ab 150° Sublimation von Nadeln. Glgw.: Nadeln, Stengel. Die Schmelze erstarrt auf Holz sphärolithisch (beim üblichen Abkühlen auf einem Metallblock kommt die Kristallisation zum Stillstand).

Stilböstrol: Ab 120° Sublimation von Nadeln, Stengeln, einzelnen Prismen. Glgw.: Nadeln, Stengel. Die Schmelze erstarrt kleinkristallin zu verfilzten instabilen Nadeln. Beim Erwärmen tritt Umwandlung in Mod. I ein. F II 162° ist nur schwer bestimmbar.

Östradiol: Ab 140° Sublimation von kleinen Rechtecken, Stäbchen, Büscheln. Glgw.: Stäbchen, Rechtecke, flache Prismen bis Platten. Die Schmelze erstarrt glasig, bei 110 bis 120° träg zu zweierlei Sphärolithen. Mod. I besteht aus blättrigen Kristallen mit niedrigen Interferenzfarben, Mod. II ist stengelig und zeigt höhere Interferenzfarben. Wird die Schmelze bei 150° auf den Heiztisch gebracht, so bildet sich hauptsächlich Mod. II, deren Schmelzpunkt dann bestimmt werden kann. F II 169°. Glgw.: sechseckige Blättchen, Rhomboide.

Äthinylöstradiol: Ab 150° Sublimation von Stäbchen, Nadeln. Glgw.: Stäbchen, Stengel, Prismen. Die Schmelze erstarrt glasig, bei 170° bilden sich träg strahlige Aggregate. Eine Probe in 1 Tropfen Alkohol unter Erwärmen gelöst gibt mit 2 Tropfen Wasser eine Gallerte, aus der sich nach Trocknen bei etwa 50° und Weitererwärmen das Hydrat in stengeligen oder sphärolithischen Aggregaten abscheidet. Das Hydrat schmilzt zwischen 105 und 115° homogen oder inhomogen unter Abscheidung des Halbhydrates, das mit steigender Temperatur in Rosetten weiterwächst. Bei 145 bis 152° erfolgt neuerliches, meist homogenes Schmelzen. Seltener ist der Schmelzvorgang inhomogen unter Abscheidung langer wasserfreier Stengel.

Hexöstrol: Ab 130° Sublimation feiner Nadeln und Stengel, später dichte Sublimate. Beim Schmelzen kleine Bläschen und Abscheidung von Kristallsand. Aus alkoholischer Lösung scheidet sich nach Zugabe von Wasser ein

Hydrat in Form von Rechtecken und Stengeln oder Platten aus, das sich an der Luft bald unter Wasserverlust trübt. Werden Hydratkristalle in Paraffin erwärmt, so lagern sie sich ab 60° in wasserfreie Körnchen um.

Benzoylöstradiol: Ab 170° sublimieren neben vielen Tröpfchen einzelne Stäbchen und Körner. Die Schmelze erstarrt glasig; zwischen 110 und 120° bildet sich Mod. IV, die aus kreuzförmigen oder garbenartigen Primärkristallen zu gefiedertstrahligen Sphärolithen heranwachsen. Daneben entsteht Mod. II in geradstrahligen Sphärolithen oder auch sektorenweise in Sphärolithen von Mod. IV eingelagert. Vereinzelt bildet sich Mod. III in feinkörnig erscheinenden, feinst fasergedrillten Sphärolithen, die von Mod. IV umgeben sind. Bei 130° tritt Mod. III als Hauptmasse auf, vermutlich durch Induktion aus der primär gebildeten Mod. IV. Sie zeigt erst ab 150° eine eben merkbare Umwandlung in Mod. II, daher ist ihr Schmelzpunkt leicht bestimmbar. F III 176°. Glgw.: Rauten, Sechsecke, Prismen. F II 177,5°. Glgw.: Rhomboide, Prismen. An den langsam wachsenden Restkristallen der Mod. II induziert sich beim Abkühlen unter 170° die rascher wachsende Mod. III, die sich von dem einheitlich erscheinenden Kristallisat der Mod. II dadurch unterscheidet, daß ihre Aggregate wie zerhackt aussehen. Mod. I tritt meist erst an Präparaten auf, die schon mehrmals zum Schmelzen gebracht wurden. Sie bildet derbstengelige Aggregate und wandelt die instabilen Formen um.

Dienöstrol: Ab 160° Sublimation von Nadeln, die rasch verdampfen. Glgw.: auskeilende Stengel, Balken. Die Schmelze erstarrt teils strahlig, teils in Platten. Sie wird an der Luft bald gelb. Der Brechungsindex kann nur an einem mit Polyäthylen[2] abgedichteten Präparat und bei kurzer Erhitzungszeit (Auflegen des Präparates bei 240°) bestimmt werden. Bei Wiederholung der Bestimmung steigt die Lichtbrechung an. Um 200° sublimieren aus einem Schälchen (oder über einem Glasring) zugespitzte Stengel und rhomboid- oder tonnenförmige Blätter, beide $n\,\alpha$ längs, etwa 1,62 (Jodbenzol). In Platten quer $n\,\beta$ 1,66 (β-Bromnaphthalin), in Stengel quer $n\,\gamma > 1{,}66$.

Östron: Liegt als Mod. III 254° vor. Ab 180° sublimieren instabile Körner, Stäbchen, Sechsecke, Prismen. Ab 220° stabile dicke Rechtecke und Stengel. Ab 230° erfolgt teilweise Umwandlung in Mod. I. Bei 254° (Mod. III) oder 256° (Mod. II) ist teilweises Schmelzen zu beobachten. Mod. I Pseudogleichgewicht: Rechtecke, Prismen. Die Schmelze wird bald braun. In sublimierten stabilen Rechtecken $n\,\gamma$ längs $> 1{,}66$, $n\,\beta$ quer etwa 1,62.

Äthinyltestosteron: Ab 200° Sublimation gekrümmter Nadeln, einseitig zugespitzter Prismen. Pseudogleichgewicht: Prismen, Fünfecke, Trapeze. Bei 230° sublimieren über einem Ring Spieße, unregelmäßige Körner und kamm- oder geweihartige Kristallkomplexe, deren Brechungsindex zwischen 1,62 und 1,66 liegt.

Zusammenfassung

Zur Identifizierung von 16 Sexualhormonen und synthetischen Verbindungen dieses Wirkungstyps werden die nach *Kofler* üblichen Konstanten bestimmt und in einzelnen Fällen zusätzliche Reaktionen zur Unterscheidung angegeben. Von den genannten Verbindungen sind 11 polymorph, drei davon liegen im Handelspräparat in einer instabilen Modifikation vor.

Summary

The usual *Kofler* constants were determined for the identification of 16 sex hormones and synthetic compounds having this type of effect. In some cases, additional reactions are given for differentiation purposes. Of the compounds included here, 11 are polymorphic, and three are present in commercial products in an unstable modification.

Résumé

Les auteurs ont établi les constantes habituelles, d'après *Kofler*, pour l'identification de 16 hormones sexuelles et de produits de synthèse possédant le même type d'activité; dans quelques cas ils ont donné des réactions complémentaire de différenciation. Parmi les combinaisons citées 11 sont polymorphes et 3 se trouvent dans des préparations commerciales sous une forme instable.

Literatur

[1] *L.* und *A. Kofler*, Thermo-Mikromethoden. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1954.

[2] *A. Kofler*, Mikroskopie **13**, 82 (1958).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz

Metallfällungen mit Chlorphenylarsinsäuren

Von

R. Pietsch

(Eingegangen am 20. April 1959)

Vor einiger Zeit wurden am hiesigen Institut die analytischen Eigenschaften der isomeren Methyl-[1], Nitro-[2] und Aminophenylarsinsäuren[3] untersucht. Dabei wurden einerseits die Unterschiede zwischen den einzelnen Substituenten selbst und anderseits die Einflüsse der relativen Stellung der Substituenten zur Arsinsäuregruppe selbst untersucht. Die Gruppenwirkung der Arsensäuregruppe am aromatischen Ring bleibt entsprechend den Anschauungen von *Feigl*[4] in allen Fällen erhalten, jedoch ergeben sich interessante Differenzen hinsichtlich der Wirkung sowohl der Art der Substituenten wie auch der ihrer Stellung im Molekül.

Beim Vergleich der beiden isomeren Naphthylarsinsäuren[5] und der strukturell entsprechenden 2,3- und 3,4-Dimethylphenylarsinsäuren[6] konnte bereits ein starker Effekt der Besetzung genau bestimmter Stellen am organischen Radikal beobachtet werden.

In Fortführung dieser Untersuchungen wurden die drei isomeren Chlorphenylarsinsäuren im Hinblick auf ihre analytische Wirksamkeit untersucht. Ihre Herstellung erfolgte auf dem Wege einer Diazotierung und Kupplung nach *H. Bart*[7]. Die erhaltenen Substanzen wurden einer Arsenbestimmung unterzogen, die die theoretisch errechneten Werte ergab. Auch sonst entsprachen die Substanzen den in der Literatur gestellten Anforderungen.

Bei den nachfolgend angegebenen Versuchen wurden stets etwa 0,02-molare Metallsalzlösungen verwendet, die in Gegenwart eines etwa 15fachen molaren Überschusses an zu untersuchender Säure mit Natronlauge in üblicher Weise neutralisiert wurden.

o-Chlorphenylarsinsäure

In der nachfolgenden Tabelle werden die mit o-Chlorphenylarsinsäure erhaltenen Ergebnisse angeführt:

Tabelle 1

Metallion	Farbe	p_H des Fällungsbeginnes	Bemerkung
Be^{2+}	weiß	6	nicht quantitativ
Mg^{2+}	weiß	9	nicht quantitativ
Ca^{2+}	weiß	> 8	nicht quantitativ
Sr^{2+}	keine Reaktion		
Ba^{2+}	keine Reaktion		
Al^{3+}	weiß	3	quantitativ
Y^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
La^{3+}	weiß	3,5	quantitativ
Ce^{3+}	weiß	3	quantitativ
Ti^{4+}	weiß	1	quantitativ
Zr^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Th^{4+}	weiß	1	quantitativ
V^{5+}	keine Reaktion		
Cr^{3+}	weißgrün	2	quantitativ
Cr^{6+}	keine Reaktion		
Mo^{6+}	keine Reaktion		
W^{6+}	keine Reaktion		
UO_2^{2+}	gelblich	1	quantitativ
Mn^{2+}	weiß	3,5	quantitativ
Fe^{2+}	braungrün	3	quantitativ
Fe^{3+}	hellbraun	1	quantitativ
Co^{2+}	violett	6	quantitativ
Ni^{2+}	weißgrün	6	quantitativ
Ru^{3+}	keine Reaktion		
Rh^{3+}	keine Reaktion		
Pd^{2+}	keine Reaktion		
Ir^{4+}	keine Reaktion		
Pt^{4+}	keine Reaktion		
Cu^{2+}	blaugrün	4	quantitativ
Ag^{+}	weiß	4	quantitativ
Au^{3+}	nach längerer Zeit Dunkelfärbung		
Zn^{2+}	weiß	4	quantitativ
Cd^{2+}	weiß	3,5	quantitativ
Hg^{+}	weiß	1	quantitativ
Hg^{2+}	weiß	1	quantitativ
In^{3+}	weiß	1	quantitativ
Tl^{+}	keine Reaktion		
Sn^{2+}	weiß	1	quantitativ
Sn^{4+}	weiß	1	quantitativ
Pb^{2+}	weiß	3	quantitativ
$As^{3+/5+}$	keine Reaktion		
Bi^{3+}	weiß	1	quantitativ

Die Niederschläge von Be^{2+}, Al^{3+} und Hg^{+} sind schlecht filtrierbar und in den beiden ersten Fällen überdies schleimig. Alle anderen sind gut filtrierbar. Der Pb^{2+}-Niederschlag und die bei Ca^{2+} in stark alkalischer Lösung auftretende Fällung ist fein kristallin, während alle anderen flockig sind. Die Farben entsprechen den jeweiligen Metallionen.

m-Chlorphenylarsinsäure

In der Tabelle 2 sind die mit dem m-Isomeren erhaltenen Ergebnisse angeführt:

Tabelle 2

Metallion	Farbe	p_H des Fällungsbeginnes	Bemerkung
Be^{2+}	weiß	3	quantitativ
Mg^{2+}	weiß	6	nicht quantitativ
Ca^{2+}	weiß	8	nicht quantitativ
Sr^{2+}	keine Reaktion		
Ba^{2+}	keine Reaktion		
Al^{3+}	weiß	2	quantitativ
Y^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
La^{3+}	weiß	2	quantitativ
Ce^{3+}	weiß	2	quantitativ
Ti^{4+}	weiß	1	quantitativ
Zr^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Th^{4+}	weiß	1	quantitativ
V^{5+}	keine Reaktion		
Cr^{3+}	grünlichweiß	1,5	quantitativ
Cr^{6+}	keine Reaktion		
Mo^{6+}	keine Reaktion		
Mo^{6+}	keine Reaktion		
W^{6+}	keine Reaktion		
UO_2^{2+}	gelblich	1	quantitativ
Mn^{2+}	weiß	2,5	quantitativ
Fe^{2+}	grünlichweiß	2	quantitativ
Fe^{3+}	weißlichbraun	1	quantitativ
Co^{2+}	violett	3,5	quantitativ
Ni^{2+}	gelblich	4	quantitativ
Ru^{3+}	keine Reaktion		
Rh^{3+}	keine Reaktion		
Pd^{2+}	keine Reaktion		
Ir^{4+}	keine Reaktion		
Pt^{4+}	keine Reaktion		
Cu^{2+}	weiß	2	quantitativ
Ag^{+}	bräunlich	4	quantitativ
Au^{3+}	alkalisch: violette Farbe		
Zn^{2+}	weiß	2,5	quantitativ
Cd^{2+}	weiß	2,5	quantitativ
Hg^{+}	weiß	1	quantitativ
Hg^{2+}	weiß	1	quantitativ

(Fortsetzung der Tabelle 2)

Metallion	Farbe	p_H des Fällungsbeginnes	Bemerkung
In^{3+}	weiß	1	quantitativ
Tl^{+}	keine Reaktion		
Sn^{2+}	weiß	1	quantitativ
Sn^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Pb^{2+}	weiß	2	quantitativ
$As^{3+'5+}$	keine Reaktion		
Bi^{3+}	weiß	< 1	quantitativ

Schlecht filtrierbar ist nur der Niederschlag von Cr^{3+}. Auch hier ist der Pb^{2+}-Niederschlag wie die in starkem Alkali entstehende Ca-Fällung kristallin. Die Farben der Niederschläge von Fe^{3+}, UO_2^{2+}, Ni^{2+} und besonders Cu^{2+} weichen bereits stärker von der üblichen Farbe ab, die bei dem o-Isomeren noch zu beobachten war.

p-Chlorphenylarsinsäure

Tabelle 3

Metallion	Farbe	p_H des Fällungsbeginnes	Bemerkung
Be^{2+}	weiß	2	quantitativ
Mg^{2+}	weiß	5	nicht quantitativ
Ca^{2+}	weiß	7	nicht quantitativ
Sr^{2+}	keine Reaktion		
Ba^{2+}	keine Reaktion		
Al^{3+}	weiß	2	quantitativ
Y^{3+}	weiß	2	quantitativ
La^{3+}	weiß	1	quantitativ
Ce^{3+}	weiß	1	quantitativ
Ti^{4+}	weiß	1	quantitativ
Zr^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Th^{4+}	weiß	1	quantitativ
V^{5+}	keine Reaktion		
Cr^{3+}	grünlich	1,5	quantitativ
Cr^{6+}	keine Reaktion		
Mo^{6+}	keine Reaktion		
W^{6+}	keine Reaktion		
UO_2^{2+}	gelblich	1	quantitativ
Mn^{2+}	weiß	2,5	quantitativ
Fe^{2+}	grün	2	quantitativ
Fe^{3+}	weiß	1	quantitativ
Co^{2+}	rosa	2,5	quantitativ
Ni^{2+}	gelblich	4,5	quantitativ
Ru^{3+}	keine Reaktion		
Rh^{3+}	keine Reaktion		
Pd^{2+}	keine Reaktion		

(Fortsetzung der Tabelle 3)

Metallion	Farbe	p_H des Fällungsbeginnes	Bemerkung
Ir^{4+}	keine Reaktion		
Pt^{4+}	keine Reaktion		
Cu^{2+}	weiß	2	quantitativ
Ag^{+}	weiß	3,5	quantitativ
Au^{3+}	Dunkelfärbung		
Zn^{2+}	weiß	2,5	quantitativ
Cd^{2+}	weiß	2,5	quantitativ
Hg^{+}	weiß	1	quantitativ
Hg^{2+}	weiß	1	quantitativ
In^{3+}	weiß	1	quantitativ
Tl^{+}	keine Reaktion		
Sn^{2+}	weiß	1	quantitativ
Sn^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Pb^{2+}	weiß	2	quantitativ
$As^{3+/5+}$	keine Reaktion		
Bi^{3+}	weiß	1	quantitativ

In diesem Falle sind kristalline Fällungen mit Ag^{+}, Hg^{+}, Pb^{2+} und auch mit Ca^{2+} in stark alkalischer Lösung zu erhalten. Die Fällungen sind mit Ausnahme von Cr^{3+}, Fe^{2+} und Hg^{2+} gut filtrierbar und haben ihre Farben weiter verändert.

In der Tabelle 4 sind die mit den drei isomeren Chlorphenylarsinsäuren erhaltenen Fällungsbeginne einander gegenübergestellt.

Tabelle 4

p_H	Phenylarsinsäuren		
	o-Cl	m-Cl	p-Cl
	Zr^{4+}	Zr^{4+}, Sn^{4+}, Bi^{3+}	Zr^{4+}, Sn^{4+}
1	Ti^{4+}, Th^{4+}, UO_2^{2+} Fe^{3+}, Bi^{3+}, Hg^{+}, Hg^{2+} In^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}	Ti^{4+}, Th^{4+}, UO_2^{2+} Fe^{3+}, Hg^{+}, Hg^{2+}, In^{3+} Sn^{2+}	Ti^{4+}, Th^{4+}, UO_2^{2+} Fe^{3+}, Sn^{2+}, Bi^{3+}, La^{3+} Ce^{3+}, Hg^{+}, Hg^{2+}, In^{3+}
		Cr^{3+}	Cr^{3+}
2	Cr^{3+}	Al^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+} Fe^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}	Be^{2+}, Al^{3+}, Y^{3+} Fe^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}
	Y^{3+}	Y^{3+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}	Mn^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}
3	Al^{3+}, Ce^{3+} Fe^{2+}, Pb^{2+}	Be^{2+}	
	La^{3+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}	Co^{2+}	Ag^{+}
4	Cu^{2+}, Ag^{+}, Zn^{2+}	Ni^{2+}, Ag^{+}	
			Ni^{2+}
5			(Mg^{2+})
6	Co^{2+}, Ni^{2+} (Be^{2+})	(Mg^{2+})	
7			(Ca^{2+})

Beim Vergleich der Fällungsbeginne kann man erstens eine große Gruppe erkennen, die durch die Stellung des Cl-Atomes am aromatischen Kern überhaupt nicht bzw. unter den obwaltenden Umständen nicht merkbar verändert wird. Zu dieser Gruppe gehört Zr^{4+}, Ti^{4+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{+}, Hg^{2+}, In^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Y^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} und Ag^{+}.

Bei der anderen Gruppe der Metallionen tritt, wenn man die Stellung des Cl-Atomes von der o-Stellung über die m- in die p-Stellung zur Arsensäuregruppe verändert, eine Verschiebung des Fällungsbeginnes nach stärker sauren Werten hin ein. Bei dem ersten Teil dieser Gruppe zeigt sich diese Veränderung nur beim Übergang von der o- in die m-Stellung, während beim Übergang von der m-Stellung in die p-Stellung keine Veränderung mehr festzustellen ist. Es sind dies die Ionen Al^{3+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+} und Cu^{2+}. Beim zweiten Teil wird eine Veränderung des Fällungsbeginnes nach stärker sauren Werten hin außerdem noch beim Übergang von der m-Stellung in die p-Stellung beobachtet. Es sind dies: Ce^{3+}, La^{3+}, Co^{2+}, Be^{2+} und Mg^{2+}.

Eine sichtbare Farbänderung beim Übergang des Cl-Atomes von der o- in die p-Stellung ist bei Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+} und Cu^{2+} zu erkennen, während bei Cr^{3+} und UO_2^{2+} keine merkliche Veränderung eintritt. Die Auswahl dieser Ionen zeigt eine gewisse Übereinstimmung mit den Gruppen, die eine Veränderung des Fällungsbeginnes erkennen lassen. Die scheinbar damit nicht übereinstimmenden Farbänderungen bei den Fällungen von Fe^{3+} sind ohneweiters mit einer hier nicht beobachteten Verschiebung des Fällungsbeginnes in Übereinstimmung zu bringen, da in einem so stark sauren Gebiet Veränderungen des Ausfallens kaum mehr in p_H-Werten ausdrückbar sind, sondern eine Veränderung vielmehr in Normalitäten der vorhandenen Säure angegeben werden müßte.

Zusammenfassung

Es werden die Fällungsbeginne und die Niederschlagseigenschaften von Metallionen bei Neutralisation saurer Lösungen in Gegenwart von o-, m- und p-Chlorphenylarsinsäure mitgeteilt. Die erhaltenen Ergebnisse werden im Zusammenhang mit der relativen Stellung der Liganden am aromatischen Kern diskutiert.

Summary

The precipitation onset and the properties of the precipitate are given of metal ions when their acidic solutions are neutralized in the presence of *o*-, *m*-, and *p*-chlorphenylarsinic acids. The findings are discussed in connection with the relative position of the ligands on the aromatic nucleus.

Résumé

Communication relative aux commencements de précipitation d'ions métalliques et aux propriétés de leurs précipités lors de la neutralisation de

leurs solutions acides en présence des acides *o*-, *m*- et *p*-chlorophénylarsiniques. Les résultats obtenus sont discutés compte tenu de la position relative des substituants sur le noyau aromatique.

Literatur

[1] *A. Musil* und *R. Pietsch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 796.
[2] *R. Pietsch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 1019.
[3] *R. Pietsch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 954.
[4] *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selectiv and Sensitiv Reactions. New York: Academic Press. 1949.
[5] *R. Pietsch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 699.
[6] *R. Pietsch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 705.
[7] *H. Bart*, Ann. Chem. **429**, 85 (1922).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz

Metallfällungen mit Carboxy-phenylarsinsäuren

Von

R. Pietsch

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. April 1959)

Bei den bisher durchgeführten Untersuchungen an substituierten Phenylarsinsäuren wurden die verschiedenen Stellungen der Substituenten gegenüber der Arsensäuregruppe studiert. Die verschiedene relative Lage der substituierenden Gruppe wirkte sich in den analytischen Eigenschaften dahingehend aus, daß die durch die Gruppenwirkung der Arsensäure allgemein gegebene, fällende Wirkung modifiziert wurde. Dies drückte sich bei einem Teil der untersuchten Metallionen in einem von der Stellung des Substituenten abhängigen, verschiedenen p_H-Bereich des Fällungsbeginns aus, wenn eine gemeinsame saure Lösung des Metallions und der zu untersuchenden Säure neutralisiert wurde.

Aber es machte sich auch eine verschiedene Wirkung der Substituenten selbst bemerkbar, die man aus den jeweiligen Angaben über die Fällungsbeginne bei den Methyl-[1], Amino-[2] und Nitrophenylarsinsäuren[3] ersehen kann.

All diesen Gruppen kann man keine sauren Eigenschaften zuschreiben, zumindest nicht unter normalen, beim analytischen Arbeiten vorliegenden Umständen.

Im Gegensatz dazu war es daher angezeigt, das Verhalten substituierter Phenylarsinsäuren zu untersuchen, die eine zweite saure Gruppe enthalten, sowie die Unterschiede zu studieren, die sich bei Veränderung der Lage dieser zweiten sauren Gruppe im analytischen Verhalten ergeben. Dem Metallion stehen in diesem Falle zur Salzbildung zwei verschiedene saure Gruppen zur Verfügung, die einzeln oder auch gemeinsam in Anspruch genommen werden könnten.

Zu diesen Untersuchungen wurden die drei isomeren Carboxy-phenylarsinsäuren (Benzarsinsäuren) herangezogen. Diese Substanzen wurden durch Diazotieren und Kuppeln nach *Bart*[4] und durch Oxydation von Tolylarsinsäure in alkalischer Lösung nach *Michaelis*[5] hergestellt. Sie zeigten alle in der Literatur geforderten Eigenschaften.

Die bei den folgenden Versuchen verwendeten Lösungen waren jeweils etwa 0,02-molar an Metallion mit einem etwa 15fachen molaren Überschuß an der jeweiligen Säure.

o-Carboxy-phenylarsinsäure

In der nachfolgenden Tabelle sind die mit o-Carboxy-phenylarsinsäure erhaltenen Fällungsbeginne der einzelnen untersuchten Metallionen angegeben:

Metallion	Farbe	p_H des Fällungsbeginnes	Bemerkung
Be^{2+}	weiß	4,5	nicht quantitativ
Mg^{2+}	weiß	8,5	nicht quantitativ
Ca^{2+}	weiß	6,5	nicht quantitativ
Sr^{2+}	keine Reaktion		
Ba^{2+}	keine Reaktion		
Al^{3+}	weiß	3	nicht quantitativ
Y^{3+}	weiß	3	quantitativ
La^{3+}	weiß	3	quantitativ
Ce^{3+}	weiß	3	quantitativ
Ti^{4+}	weiß	1	quantitativ
Zr^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Th^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
V^{5+}	keine Reaktion		
Cr^{3+}	Farbänderung		
Mo^{6+}	keine Reaktion		
W^{6+}	keine Reaktion		
UO_2^{2+}	keine Reaktion		
Mn^{2+}	weiß	5,5	nicht quantitativ
Fe^{2+}	grün	5	nicht quantitativ
Fe^{3+}	braun	1	quantitativ
Co^{2+}	keine Reaktion		
Ni^{2+}	keine Reaktion		
Ru^{3+}	keine Reaktion		
Rh^{3+}	keine Reaktion		
Pd^{2+}	keine Reaktion		
Ir^{4+}	keine Reaktion		
Pt^{4+}	keine Reaktion		
Cu^{2+}	grünlich	5	nicht quantitativ
Ag^{+}	weiß	3,5	quantitativ
Au^{3+}	keine Reaktion		
Zn^{2+}	keine Reaktion		
Cd^{2+}	weiß	5,5	quantitativ

(Fortsetzung der Tabelle)

Metallion	Farbe	p_H des Fällungs-beginnes	Bemerkung
Hg^{+}	weiß	1	quantitativ
Hg^{2+}	weiß	2	quantitativ
In^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
Tl^{+}	keine Reaktion		
Sn^{2+}	weiß	1,5	quantitativ
Sn^{4+}	weiß	1	quantitativ
Pb^{2+}	weiß	1	nicht quantitativ
$As^{3+/5+}$	keine Reaktion		
Bi^{3+}	weiß	1	quantitativ

m-Carboxy-phenylarsinsäure

Die mit dem m-Isomeren erhältlichen Fällungsbeginne sind in der nachstehenden Tabelle angeführt:

Metallion	Farbe	p_H des Fällungs-beginnes	Bemerkung
Be^{2+}	weiß	3	nicht quantitativ
Mg^{2+}	weiß	7,5	nicht quantitativ
Ca^{2+}	weiß	6,5	nicht quantitativ
Sr^{2+}	keine Reaktion		
Ba^{2+}	keine Reaktion		
Al^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
Y^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
La^{3+}	weiß	3	quantitativ
Ce^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
Ti^{4+}	weiß	1	quantitativ
Zr^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Th^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
V^{5+}	keine Reaktion		
Cr^{3+}	Farbänderung		
Cr^{6+}	keine Reaktion		
Mo^{6+}	keine Reaktion		
W^{6+}	keine Reaktion		
UO_2^{2+}	gelblich	1	quantitativ
Mn^{2+}	weiß	5	nicht quantitativ
Fe^{2+}	blaugrün	3,5	nicht quantitativ
Fe^{3+}	braun	1	quantitativ
Co^{2+}	violett	5	nicht quantitativ
Ni^{2+}	hellgrün	6	nicht quantitativ
Ru^{3+}	keine Reaktion		
Rh^{3+}	keine Reaktion		
Pd^{2+}	keine Reaktion		
Ir^{4+}	keine Reaktion		
Pt^{4+}	keine Reaktion		
Cu^{2+}	grün	4	quantitativ
Ag^{+}	braun	3,5	quantitativ

(Fortsetzung der Tabelle)

Metallion	Farbe	p_H des Fällungs-beginnes	Bemerkung
Au^{3+}	keine Reaktion		
Zn^{2+}	weiß	4	quantitativ
Cd^{2+}	weiß	4	quantitativ
Hg^{+}	weiß	1	quantitativ
Hg^{2+}	weiß	1	quantitativ
In^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
Tl^{+}	keine Reaktion		
Sn^{2+}	weiß	1	quantitativ
Sn^{4+}	weiß	1	quantitativ
Pb^{2+}	weiß	3,5	nicht quantitativ
$As^{3+/5+}$	keine Reaktion		
Bi^{3+}	weiß	1	quantitativ

p-Carboxy-phenylarsinsäure

In der nachfolgenden Tabelle sind die mit dem p-Isomeren erhältlichen Fällungsbeginne angeführt:

Metallion	Farbe	p_H des Fällungs-beginnes	Bemerkung
Be^{2+}	weiß	3	nicht quantitativ
Mg^{2+}	weiß	8,5	nicht quantitativ
Ca^{2+}	keine Reaktion		
Sr^{2+}	keine Reaktion		
Ba^{2+}	keine Reaktion		
Al^{3+}	weiß	2	quantitativ
Y^{3+}	weiß	1	quantitativ
La^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
Ce^{3+}	weiß	1,5	quantitativ
Ti^{4+}	weiß	1	quantitativ
Zr^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Th^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
V^{5+}	keine Reaktion		
Cr^{3+}	grünlich	2	quantitativ
Cr^{6+}	keine Reaktion		
Mo^{6+}	keine Reaktion		
W^{6+}	keine Reaktion		
UO_2^{2+}	weiß	2	quantitativ
Mn^{2+}	weiß	3	nicht quantitativ
Fe^{2+}	grün	2	nicht quantitativ
Fe^{3+}	hellgelb	1	quantitativ
Co^{2+}	violett	4	nicht quantitativ
Ni^{2+}	hellgrün	7	nicht quantitativ
Ru^{3+}	keine Reaktion		
Rh^{3+}	keine Reaktion		
Pd^{2+}	keine Reaktion		
Ir^{4+}	keine Reaktion		

(Fortsetzung der Tabelle)

Metallion	Farbe	p_H des Fällungsbeginnes	Bemerkung
Pt^{4+}	keine Reaktion		
Cu^{2+}	weiß	1,5	quantitativ
Ag^{+}	weiß	3	quantitativ
Au^{3+}	keine Reaktion		
Zn^{2+}	weiß	3,5	quantitativ
Cd^{2+}	weiß	4	quantitativ
Hg^{+}	weiß	1	quantitativ
Hg^{2+}	weiß	1	quantitativ
In^{3+}	weiß	3	quantitativ
Tl^{+}	keine Reaktion		
Sn^{2+}	weiß	1	quantitativ
Sn^{4+}	weiß	1	quantitativ
Pb^{2+}	weiß	3,5	nicht quantitativ
$As^{3+/5+}$	keine Reaktion		
Bi^{3+}	weiß	1	quantitativ

Gegenüber allen anderen bisher untersuchten Arsinsäuren mit Liganden am aromatischen Ring lassen sich große und auffällige Unterschiede erkennen. Dies ist allein schon an der Art des Ausfallens und an der Konsistenz der Niederschläge festzustellen, die sehr oft schleimig und gelatinös anfallen. Sie lassen sich außerdem meist nur mit größter Mühe klar filtrieren, so daß es sehr schwerfällt zu entscheiden, ob die Fällung quantitativ erfolgt ist oder nicht. Diese unangenehmen Begleiterscheinungen treten hauptsächlich bei der o- und der p-Carboxy-phenylarsinsäure auf, während die Fällungen des m-Isomeren diese Nachteile nicht zeigen. Schlechte Filtrierbarkeit ist mit der o-Säure bei Al^{3+}, Y^{3+}, Ce^{3+}, Th^{4+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+} und Bi^{3+} zu beobachten und mit der p-Säure bei Cu^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ag^{+}, Pb^{2+} und Ti^{4+}.

Weitere ungewohnte Erscheinungen bei Arsinsäurefällungen lassen sich aus der nachstehenden Tabelle entnehmen, in der die mit den einzelnen Metallionen erreichbaren Fällungsbeginne bei Neutralisation einer sauren Lösung der Metalle und der zu untersuchenden Säure angegeben sind.

Diejenigen Metallfällungen, die nicht quantitativ erfolgen, sind dabei in Klammern gesetzt und in der Tabelle besonders bei der o-Carboxy-phenylarsinsäure in großer Zahl zu finden. Mit der m-Säure fallen bereits einige davon quantitativ aus, während die Anzahl der nicht quantitativen Fällungen bei der p-Carboxy-phenylarsinsäure nicht mehr größer ist, als dies bei anderen substituierten Phenylarsinsäuren auch der Fall ist[1–3]. Weiters sind sogar bei dem o-Isomeren einige Metalle, und zwar Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, UO_2^{2+} und Cr^{3+} überhaupt nicht in der Tabelle verzeichnet, was bedeutet, daß unter den gegebenen Konzentrationsbedingungen bei gemeinsamer Neutralisation überhaupt keine Fällung zu verzeichnen

ist. Dies besagt freilich nicht, daß zwischen den Metallionen und den Säureionen keine Reaktion erfolgt wäre, sondern vielmehr, daß sich bei dem großen vorhandenen Säureüberschuß mit dem Metallion lösliche Verbindungen gebildet haben, daß also eine Maskierung erfolgt ist, zumindest gegen die fällende Wirkung der Hydroxylionen im alkalischen Medium. Durch sehr starkes Kochen bei großem Alkaliüberschuß lassen sich diese löslichen Verbindungen teilweise zerlegen und die Hydroxydfällung tritt dann ein.

p_H	Carboxy-phenylarsinsäure		
	o-	m-	p-
	Zr^{4+}, Th^{4+}	Zr^{4+}, Th^{4+}	Zr^{4+}, Th^{4+}
1	Ti^{4+}, Fe^{3+}, Hg^{+}, Sn^{4+} Bi^{3+} (Pb^{2+})	Ti^{4+}, UO_2^{2+}, Fe^{3+} Hg^{+}, Hg^{2+}, Sn^{2+} Sn^{4+}, Bi^{3+}	Hg^{+}, Hg^{2+}, Sn^{2+} Sn^{4+}, Bi^{3+}, Y^{3+}, Ti^{4+} Fe^{3+}
	Sn^{2+}		Cu^{2+}, Ce^{3+}
2	Hg^{2+}		Al^{3+}, Cr^{3+}, UO_2^{2+} (Fe^{2+})
	In^{3+}	Al^{3+}, Y^{3+}, Ce^{3+}, In^{3+}	La^{3+}
3	Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+} (Al^{3+})	La^{3+} (Be^{2+})	Ag^{+}, In^{3+} (Mn^{2+}, Be^{2+})
	Ag^{+}	Ag^{+} (Pb^{2+}, Fe^{2+})	Zn^{2+} (Pb^{2+})
4		Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}	Cd^{2+} (Co^{2+})
	(Be^{2+})		
5	(Cu^{2+}, Fe^{2+}) Cd^{2+} (Mn^{2+})	(Co^{2+}, Mn^{2+})	
6		(Ni^{2+})	
	(Ca^{2+})	(Ca^{2+})	
7			(Ni^{2+})
		(Mg^{2+})	
8			
	(Mg^{2+})		(Mg^{2+})

Bei der o-Carboxy-phenylarsinsäure wird Kupfer noch relativ gut in Lösung gehalten. Dies zeigt sich in der geringen, nicht quantitativen, größtenteils aus basischem Salz bestehenden Fällung und in der leicht blauen Farbe des Filtrates, aus dem zwar nicht mit weiteren Mengen o-Carboxy-phenylarsinsäure, wohl aber mit Oxin eine Kupferfällung zu erzielen ist. Die zunächst entstandene lösliche Kupferverbindung der o-Carboxy-phenylarsinsäure ist also instabiler als der Oxinkomplex. Wie sich aus Abb. 1 ergibt, tritt bei dem m-Isomeren schon eine wesentlich stärkere Fällung auf. Es erfolgt also umgekehrt auch keine merkliche Bildung einer löslichen Verbindung und die Fällung ist quantitativ, das heißt im Filtrat ist mit Oxin keine Fällung mehr zu erzielen.

Mit der p-Carboxy-phenylarsinsäure endlich erhält man eine starke und quantitative Fällung eines Arsinsäuresalzes. Die abnehmende

Fähigkeit der Isomeren, eine lösliche Kupferverbindung zu bilden, wenn die Stellung der Carboxylgruppe gegen die Arsinsäuregruppe von der o- zur p-Stellung verändert wird, und die Zunahme der Dichtigkeit der Fällungen anderseits geht, wie aus den Kurven ebenfalls zu ersehen ist, parallel mit einer Verschiebung des Fällungsbeginnes nach stärker sauren Werten. Die Fähigkeit zur Bildung quantitativer Fällungen nimmt also eindeutig beim Übergang von der o-Carboxy-phenylarsinsäure über die m- zur p-Form zu.

Gleichzeitig ändert sich auch die Farbe der Kupferfällungen von Grünlich bei der o-Form auf praktisch Weiß bei der p-Verbindung.

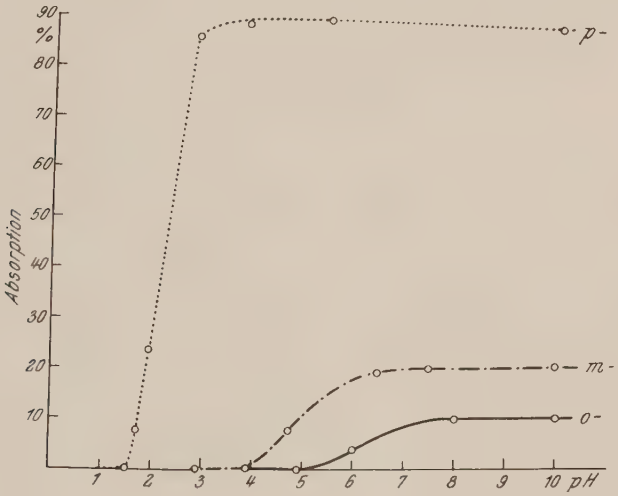


Abb. 1. Fällung von Cu mit o-, m-, p-Carboxy-phenylarsinsäure

Bei Nickel sind die Verhältnisse ähnlich. Die o-Carboxyphenylarsinsäure liefert im gesamten p_H-Bereich keine Fällung, sondern nur eine gelbgrüne Lösung. Es liegt also ebenfalls, besonders im alkalischen Gebiet, eine eindeutige Maskierung gegen Hydroxylionen vor. Aus der gelbgrünen Lösung ist das Nickel jedoch sowohl mit Oxin als auch mit Dimethylglyoxim fällbar. Mit starker Natronlauge wird die gelbgrüne Lösung blaß-blaugrün und scheidet beim Kochen Nickelhydroxyd bzw. eine basische Fällung aus. Auch für Nickel ist in Abb. 2 die Kurvenschar der Fällungskurven mit den Isomeren angegeben.

Sowohl mit der m- wie auch mit p-Carboxyphenylarsinsäure treten fast keine löslichen Verbindungen mehr auf. Die entstehenden Fällungen sind hellgrün und unterscheiden sich in der Farbe zwar nicht voneinander, aber deutlich von einer reinen Hydroxydfällung. Dies steht wie bei Kupfer in Übereinstimmung mit der praktisch gleichen Dichte der beiden

Fällungen, die auch, wie aus den Fällungskurven zu ersehen ist, praktisch den gleichen Fällungsbeginn haben. Streng genommen hat aber auch hier die Fällung mit der größten Dichte den p_H-mäßig früheren Fällungsbeginn.

Auf ähnliche Zusammenhänge zwischen der maximalen, bei Fällungskurven erreichbaren Absorption und dem Fällungsbeginn wurde schon früher bei der Untersuchung der 2,3- und 3,4-Dimethylphenylarsinsäuren[6] hingewiesen, wo auch das Prinzip der Ermittlung der Fällungskurven und ihre Vergleichbarkeit diskutiert wurde. Auch dort hat beim Vergleich der isomeren Substanzen stets diejenige mit der größeren relativen Absorption auch den früheren Fällungsbeginn.

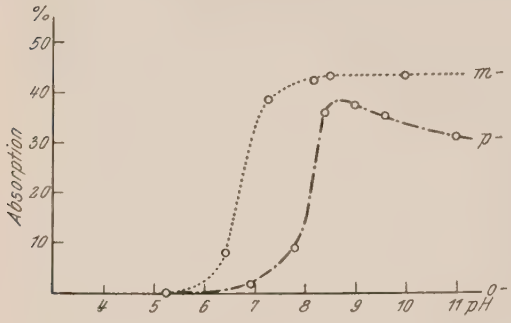


Abb. 2. Fällung von Ni^{2+} mit o-, m-, p-Carboxy-phenylarsinsäure

Wie bereits erwähnt, geht aber aus dem Vergleich der Carboxyphenylarsinsäuren mit anderen Säuren, die keine Maskierung zeigen, nicht hervor, daß keine Reaktion zwischen den Metallionen und der o-Carboxy-phenylarsinsäure eingetreten wäre, denn die feststellbare Maskierung setzt ja eine Reaktion voraus. Es handelt sich hier vielmehr um eine Abnahme der Fähigkeit, lösliche Verbindungen zu bilden, verbunden mit verstärkter Fähigkeit zur Bildung von Fällungen.

Zusammenfassung

Es werden die Reaktionen zwischen Metallionen und den drei isomeren o-, m- und p-Carboxy-phenylarsinsäuren beschrieben. Neben den Angaben der Fällungsbeginne werden auch Mitteilungen über die Bildung löslicher Verbindungen gemacht sowie deren relative Beständigkeit diskutiert.

Summary

The reactions are described between metal ions and the three isomeric *o*-, *m*-, and *p*-carboxy-phenylarsinic acids. Along with the statement of the onset of the precipitation, information is given about the formation of soluble compounds, and their relative stability is discussed.

Résumé

Description des réactions entre les ions métalliques et les 3 isomères *o*, *m* et *p* de l'acide carboxyphénylarsinique. L'auteur communique les données

concernant non seulement les commencements de précipitation mais également la formation de combinaisons solubles et il discute la stabilité relative de ces dernières.

Literatur

[1] *A. Musil* und *R. Pietsch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 796.
[2] *R. Pietsch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 954.
[3] *R. Pietsch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 1019.
[4] *H. Bart*, Ann. Chem. **429**, 90 (1922).
[5] *N. Michaelis*, Ann. Chem. **320**, 329 (1901).
[6] *R. Pietsch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 705.

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Zur Absorption von Kohlendioxyd durch Natronasbest und Natronkalk

Von

Gerald Kainz und **Leopold Hainberger** S. J.

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 24. April 1959)

Bisher bestand kaum ein Zweifel, daß Natronasbest ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für Kohlendioxyd ist, mit dem man *stets* eine quantitative Absorption erreichen kann. Vor einiger Zeit stellten wir nun bei der C-H-Bestimmung fest, daß der erste Kohlenstoffwert einer Tagesserie jeweils um 0,3 bis 0,5% zu tief ausfällt, während die darauffolgende Analyse gut stimmte. Nachdem wir alle sonstigen Fehlermöglichkeiten ausgeschlossen hatten, mußten wir annehmen, daß Natronasbest unter gewissen Umständen Kohlendioxyd *nicht quantitativ* absorbiert.

Es schien daher wünschenswert, die Kohlendioxydabsorption von Natronasbest zu untersuchen. Später haben wir auch Natronkalk untersucht, da sich gewisse Zusammenhänge zeigten.

Als erstes prüften wir, welche Kohlendioxydmenge Natronasbest aufzunehmen vermag und wie schnell die Absorption verläuft. Zur Testung eignete sich die Makroapparatur nach *Zerewitinoff*[1], in die der Natronasbest in einem Wägeglas eingebracht wurde. Nach Verdrängen der Luft durch Kohlendioxyd wurde das Wägeglas geöffnet und die Volumenabnahme gemessen. Ein Vorversuch zeigte, daß sich der Natronasbest bei der Absorption stark erhitzt und reichliche Mengen Wasser abscheidet. Zur Messung haben wir daher das Präparat mit Kaliumbromid verdünnt. Abb. 1 (Ziffer 1) zeigt die Kohlendioxydaufnahme von 1 g Natronasbest. Etwa 180 mg Kohlendioxyd werden in der ersten Minute aufgenommen; nach 5 Minuten sinkt die Aufnahme auf 2,2 mg/min ab. Da bei einer Mikroanalyse rund 10 mg Kohlendioxyd entstehen und die Rohrfüllung etwa 2,5 g Natronasbest enthält, so müßte die Absorptionsschicht für mindestens 50 C-H-Analysen ausreichen.

Bei Anwendung dieses Ergebnisses auf die C-H-Bestimmung war allerdings zu bedenken, daß zu Beginn einer Verbrennung *nur geringe* Kohlendioxydmengen anfallen, während bei unserem Test die *gesamte* Kohlendioxydmenge auf einmal angeboten wurde. Um ähnliche Verhältnisse zu haben, schickten wir vor einer Tagesserie 100 ml Luft, die etwa 30 μg Kohlendioxyd enthielt, durch die Absorptionsröhrchen. Kohlendioxyd wurde dabei nur *teilweise* absorbiert. Hernach führten wir eine C-H-Analyse durch, wobei größere Mengen Kohlendioxyd anfielen. Als wir nunmehr 100 ml kohlendioxydhältige Luft hindurchschickten, wurde Kohlendioxyd *quantitativ* absorbiert. Daraus muß geschlossen werden, daß sich der Zustand der Absorptionsschicht durch Aufnahme größerer Kohlendioxydmengen so ändert, daß hernach auch kleinste Mengen dieses Gases absorbiert werden.

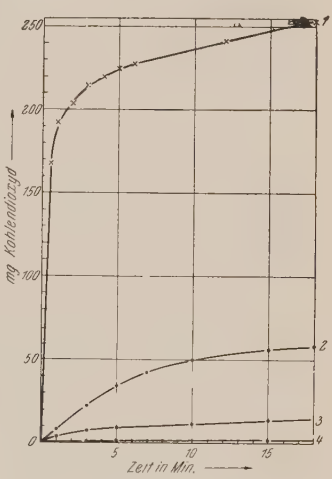


Abb. 1. Absorption von Kohlendioxyd. *1* Natronasbest, *2* befeuchteter Natronkalk, *3* käuflicher Natronkalk, *4* bei 300° C getrockneter Natronkalk (bezogen auf 1 g Absorptionsmittel)

Welche Veränderungen gehen hierbei vor sich? Äußerlich läßt sich beobachten, daß die Natronasbestschicht nach Aufnahme größerer Kohlendioxydmengen feucht erscheint. Dies ist verständlich, da bei der Absorption Natriumcarbonat und Wasser entstehen. Da die nunmehr *feuchte Schicht* Kohlendioxyd quantitativ absorbiert, so muß bei Natronasbest die *Anwesenheit von Wasser* für die Absorption *unerläßlich* sein.

Wir haben daraufhin den Natronasbest vor der ersten Analyse durch Einsaugen von Wasserdampf befeuchtet. Diese Schicht absorbierte von Anfang an kleinste Kohlendioxydmengen und auch die erste C-H-Analyse einer Tagesserie war exakt. Dasselbe erreichten wir, als wir den Natron asbest, der sehr hygroskopisch ist, vor dem Einfüllen etwa 1 Minute an der Luft liegen ließen.

Bei Natronasbest haben wir noch eine weitere Beobachtung gemacht. Eine Füllung, die bereits 100 mg Kohlendioxyd absorbiert hatte, lieferte, als sie nach einigen Tagen wieder benützt wurde, zu tiefe Kohlenstoffwerte. Somit mußte die Wassermenge, die bei den früheren Analysen entstanden war, durch das längere Stehen von der Oberfläche des Präparats verschwunden und in das Innere der einzelnen Körner diffundiert sein. Wir haben nun gefunden, daß man den Natronasbest wieder reaktionsbereit machen kann, wenn man das Absorptionsröhrchen vor der ersten Analyse mit einem Mikrobrenner anwärmt. Sodann verläuft die Absorption über eine Tagesserie einwandfrei.

Angesichts dieser Befunde bei Natronasbest schien es interessant, auch das Verhalten von *Natronkalk* gegenüber Kohlendioxyd zu überprüfen und eine Wertbestimmung vorzunehmen. In experimenteller Hinsicht bot Natronkalk den Vorteil, daß er nicht so hygroskopisch ist wie Natronasbest und daher leichter mit einem bestimmten Wassergehalt hergestellt werden kann.

In der Literatur finden wir bezüglich des Natronkalks widersprechende Angaben. *Pregl*[2] und andere Bearbeiter[3] halten die Anwesenheit von Wasser bei der Kohlendioxydabsorption für unerläßlich und befeuchten das Präparat mit 33% Wasser (vgl. [4]). *Friedrich*[5] hingegen meint, daß trockener Natronkalk hinreichend Kohlendioxyd absorbiert. *Zimmermann*[6] machte die Beobachtung, daß die Aufnahmefähigkeit des Natronkalks steigt, wenn man ihn vorher scharf trocknet.

Wir haben nach der oben angegebenen Methode ein befeuchtetes Präparat (vgl. Abb. 1, Ziffer 2), ein käufliches Präparat (3) und ein auf 300° C erhitztes Präparat (4) untersucht. Man sieht, daß der Wassergehalt des Natronkalks sehr entscheidend ist und die Ansicht von *Pregl* bestätigt erscheint; hingegen absorbiert trockener Natronkalk kaum.

Beim Natronkalk nach *Zimmermann*[6] ergab sich folgendes: Durch das Trocknen werden die einzelnen Körner des Präparats, die oft hart sind und eine kleine Oberfläche besitzen, sehr porös und aufgelockert. Da *Zimmermann* vor dem getrockneten Präparat eine Schicht feuchten Natronkalks anbringt, ist das zur Absorption nötige Wasser stets vorhanden. Ist die befeuchtete Schicht verbraucht, so gibt sie, da Natriumcarbonat wesentlich weniger hygroskopisch ist, den Großteil ihres Wassers an die trockene Zone ab und macht diese einsatzbereit.

Damit ist erwiesen, daß sowohl beim Natronasbest als auch beim Natronkalk eine gewisse Menge Wasser an der Oberfläche des Präparats vorhanden sein muß, damit Kohlendioxyd quantitativ absorbiert wird. Beim Natronasbest konnten die mitgeteilten Befunde vor allem deswegen beobachtet werden, weil ein sehr trockenes Präparat zur Verfügung stand, das auch — trotz der stark hygroskopischen Eigenschaften — weitgehend trocken in die Absorptionsröhrchen gebracht wurde.

Experimenteller Teil

Bestimmung der Kohlendioxydaufnahme. Es wird eine Makro-Zerewitinoff-Apparatur verwendet. In ein Wägeglas werden 2 bis 3 g Natronkalk bzw. 0,3 g Natronasbest eingewogen. Der Natronasbest wird mit Kaliumbromid überschichtet und vermischt. Der Schliff des Gefäßes wird leicht gefettet. Den Deckel des Wägeglases versieht man mit einem Haken. Auch im Reaktionsgefäß der Apparatur bringt man einen Haken an, hängt das Wägegefäß ein und spült die Apparatur mit reinem Kohlendioxyd aus. Nun saugt man in die Meßbürette etwa 100 ml Kohlendioxyd ein, sperrt den Kohlendioxydstrom ab und liest den genauen Stand der Sperrflüssigkeit ab. Dann öffnet man das Wägeglas durch Schütteln, wobei man vorteilhaft einen leichten

Unterdruck gibt. Man verteilt das Präparat im Reaktionsgefäß und liest die Volumenänderung anfangs nach jeder Minute, später in Abständen von einigen Minuten ab.

Vorbereitung von Natronasbest zur C-H-Analyse. Das gewogene Kohlendioxyd-Absorptionsröhrchen wird, nachdem man es mit dem Wasser-Absorptionsröhrchen verbunden hat, in der Mitte unter Drehen mit kleiner Flamme angewärmt. Sobald der Natronasbest an dieser Stelle feucht erscheint, schließt man die Röhrchen unverzüglich an die C-H-Apparatur an. Man kann auch das Kohlendioxyd-Absorptionsröhrchen unmittelbar an der Apparatur anwärmen.

Zusammenfassung

Es wurde gefunden, daß auch Natronasbest eine gewisse Menge Wasser zur Absorption von Kohlendioxyd benötigt. Ist an der Oberfläche des Präparats nicht hinreichend Wasser vorhanden, so werden geringe Kohlendioxydmengen nicht absorbiert. Diese Erscheinung tritt oft bei Neufüllung der Absorptionsröhrchen sowie gelegentlich bei der ersten Analyse einer Tagesserie auf. Es wird empfohlen, vor der ersten Analyse einer Tagesserie die Natronasbestschicht in einer Breite von 1 bis 2 cm leicht anzuwärmen, wodurch das im Innern des Präparats befindliche Wasser an die Oberfläche kommt. Bei den folgenden Analysen ist eine Vorbehandlung nicht notwendig, da bei der Absorption von Kohlendioxyd hinreichende Mengen Wasser in Freiheit gesetzt werden.

Summary

It has been found that sodium hydroxide asbestos also requires a certain amount of water for the absorption of carbon dioxide. If not enough water is present on the surface of the preparation, slight quantities of carbon dioxide will not be absorbed. This frequently happens when the absorption tubes are newly charged and also at times during the first analysis in the day's series. It is advisable before making the first run of the day to warm 1–2 cm of the alkaline asbestos slightly to bring the water from the interior to the surface. The succeeding analyses will not require such pretreatment since sufficient amounts of water are set free when the carbon dioxide is absorbed.

Résumé

Les auteurs ont établi que l'amiante sodé nécessitait également la présence d'une certaine quantité d'eau pour l'absorption de l'anhydride carbonique. Si à la surface de la préparation n'existe pas une quantité d'eau suffisante de faibles quantités d'anhydride carbonique ne sont pas absorbées. Cette éventualité se produit souvent lors d'un remplissage neuf des tubes absorbeurs ainsi que, occasionnellement, lors de la première analyse d'une série quotidienne. Il est recommandé avant la première analyse d'une série quotidienne de chauffer légèrement la couche d'amiante sodée sur une longueur de 1 à 2 cm de façon à faire passer en surface l'eau qui se trouve à l'intérieur de la préparation. Lors des analyses suivantes un traitement préalable n'est pas nécessaire, du fait de la liberation d'une quantité d'eau suffisante lors de l'absorption de l'anhydride carbonique.

Literatur

[1] *Th. Zerewitinoff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2023 (1907); s. auch *H. Roth*, Mikrochem. **11**, 140 (1932).

[2] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. Berlin: J. Springer. 1930. S. 47.

[3] *M. Dennstedt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 603 (1908); *B. Flaschenträger*, Z. angew. Chem. **39**, 719 (1926); *A. Meixner* und *F. Kröcker*, Mikrochem. **5**, 122 (1927); *R. Lukas* und *F. Graßner*, Mikrochem. **6**, 128 (1928).

[4] *F. Pregl*, Quantitative organische Mikroanalyse, neubearbeitet von *H. Roth*, 5. Aufl. Wien: Springer-Verlag. 1947. S. 38.

[5] *A. Friedrich*, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Leipzig und Wien: F. Deuticke. 1933. S. 37.

[6] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 149 (1944).

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Zur Kenntnis der anomalen Reaktionen bei der Aminostickstoffbestimmung. III
Die Anomalie der Verbindungen mit aktiven Methylengruppen

Von

Gerald Kainz, Franz Kasler und **Hans Huber**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 25. April 1959)

Wie wir früher[1] zeigen konnten, geben Verbindungen mit aktiver Methylengruppe (z. B. Malonsäure, Acetessigester) bei der Aminostickstoffbestimmung nach *van Slyke* oft ein beachtliches Gasvolumen. Dessen gaschromatographische Untersuchung ergab, daß es sich um Stickstoff und Distickstoffoxyd handelt (*Kainz* und *Huber*[2]). Man wird zwar Verbindungen mit aktiver Methylengruppe, sofern sie stickstofffrei sind, kaum auf Aminostickstoff prüfen. Ist aber die Verbindung stickstoffhältig, so stört die aktive Methylengruppe und man erhält ein Fehlresultat.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns nun die Aufgabe gestellt, die Reaktionen, die sich zwischen Verbindungen mit aktiver Methylengruppe und salpetriger Säure abspielen, aufzuklären. Im Vordergrund des Interesses standen natürlich die gasbildenden Reaktionen. Als Testsubstanzen wählten wir Malonsäure, Malonester, Acetessigester und Acetylaceton.

Malonsäure

Wir haben auf diese Verbindung bei 20° C Nitrit in verschiedenen Konzentrationen (1-bis 30%ig) einwirken lassen und die jeweils gebildeten Mengen an N_2 und N_2O gaschromatographisch bestimmt. Weiters haben wir das bei diesen Versuchen entstehende Kohlendioxyd ermittelt. Abb. 1 zeigt das Ergebnis.

Demnach ist diese Reaktion stark konzentrationsabhängig. Die Bildung von N_2 und N_2O setzt erst mit 5%iger Nitritlösung ein. Bei

dieser Konzentration wird aber schon 1 Mol CO_2 in Freiheit gesetzt. Mit 30%iger Nitritlösung werden 2 Mole CO_2, 0,37 Mole N_2 und 0,31 Mole N_2O erhalten.

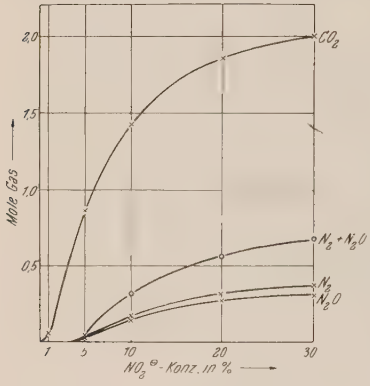
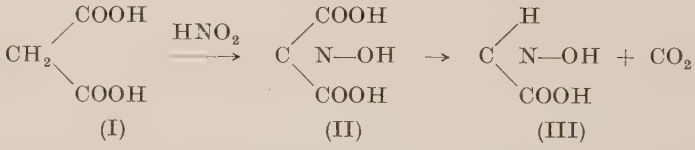
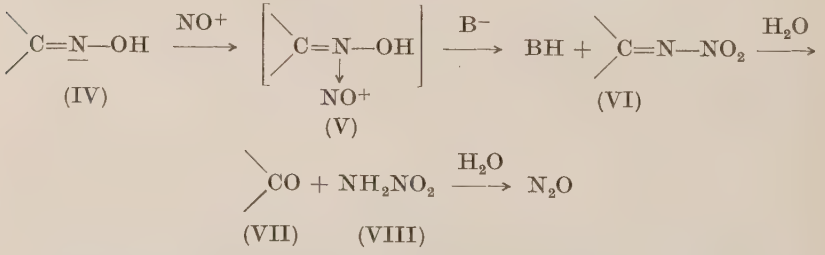


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion Malonsäure—HNO_2 bei 20° C

Es war nun fraglich, welche Reaktionen zu der beobachteten Gasentwicklung führen. Bereits *V. Meyer*[3] fand, daß aktive Methylengruppen mit salpetriger Säure unter Bildung einer *Isonitrosoverbindung* reagieren. Im Falle der Malonsäure (I) bildet sich Isonitrosomalonsäure (II), die in wäßriger Lösung nur als Alkalisalz beständig ist (vgl. [4]). In saurer Lösung zerfällt sie unter CO_2-Abspaltung zu Verbindung III (Oxim der Glyoxylsäure). Dies ist verständlich, da sich mehrere negative Gruppen an einem C-Atom befinden. Abb. 1 zeigt, daß mit 5%iger Nitritlösung bereits 1 Mol CO_2 abgespaltet wird. Somit muß bei dieser Konzentration die Malonsäure weitgehend in II bzw. III übergeführt sein.



In einer früheren Arbeit[5] haben wir nun gefunden, daß *Isonitrosoverbindungen mit überschüssiger salpetriger Säure weiterreagieren und 1 Mol ($N_2 + N_2O$) sowie die entsprechende Carbonylverbindung liefern.*

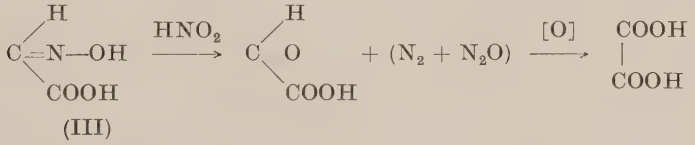


Die Reaktion verläuft im einzelnen so, daß zunächst ein Angriff des elektrophilen NO^+-Ions auf das einsame Elektronenpaar des Oximstickstoffs (IV) erfolgt. Über das Zwischenprodukt (V) bildet sich in Anwesenheit eines Protonenacceptors (wie Acetat) ein Nitrimin (VI.) Dieses ist in wäßriger Lösung unbeständig und wird sofort zur ent-

sprechenden Carbonylverbindung (VII) und Nitramid (VIII) hydrolysiert. Auch VIII ist unbeständig und zerfällt in N_2O. Bei starkem NO^+-Überschuß bildet sich auch N_2. Dessen Entstehungsweise konnte im einzelnen noch nicht geklärt werden.

Diese Reaktion verlief bei den untersuchten Oximen leicht und war schon bei 20° C und 10%iger Nitritlösung quantitativ. Abb. 1 zeigt allerdings, daß die *Isonitrosogruppe von III nicht so reaktionsfreudig* ist wie bei den Oximen: mit 10%iger Nitritlösung beträgt die Menge ($N_2 + N_2O$) nur 0,31 Mole. Somit mußte die weitere Reaktion von III behindert sein. Dies ist nach dem Reaktionsschema, das wir oben für die Isonitrosoverbindungen angegeben haben, verständlich; denn bei III befindet sich in der Nachbarschaft des Oximstickstoffs eine elektronenanziehende Gruppe, die das einsame Elektronenpaar am Stickstoff beeinflußt und den Angriff des NO^+-Ions erschwert. Bei höherer Nitritkonzentration tritt diese Behinderung mehr zurück und wir erhielten mit 30%iger Nitritlösung 0,68 Mole ($N_2 + N_2O$).

Gleichzeitig müßte durch Reaktion der Oximgruppierung von III *Glyoxylsäure* entstehen. Diese wird von salpetriger Säure allmählich unter NO-Entwicklung zu *Oxalsäure* oxydiert. In der Tat konnten wir mit Lanthannitrat Oxalsäure nachweisen.



(III)

Bei diesem Reaktionsweg würden 1 Mol CO_2 und 1 Mol ($N_2 + N_2O$) anfallen. Abb. 1 zeigt jedoch, daß mit 30%iger Nitritlösung *2* Mole Kohlendioxyd und 0,68 Mole ($N_2 + N_2O$) entstehen. Somit kann der eben beschriebene Weg nicht als Hauptreaktion, sondern nur als *Nebenreaktion* in Frage kommen.

Eine *Klärung der Hauptreaktion* fanden wir, als wir den Verlauf der CO_2-Abspaltung von Isonitroso-Malonsäure (II) näher studierten. Nach *E. Müller*[6] verläuft die CO_2-Abspaltung aus einer Carbonsäure in saurer Lösung folgendermaßen:

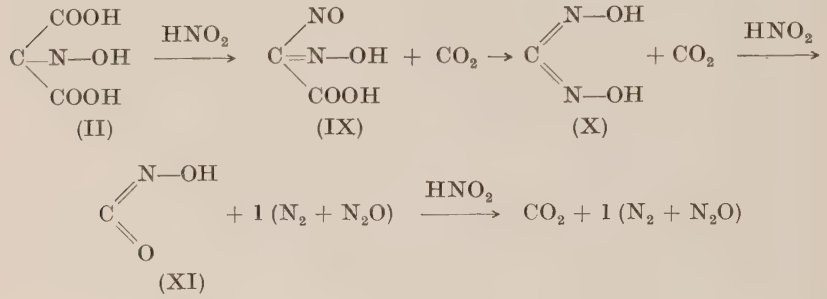
$$R{-}COOH \rightleftharpoons RCOO^- + H^+$$

$$RCOO^- \rightarrow R^- + CO_2$$

$$R^- + H^+ \rightarrow R{\rightarrow}H.$$

Da in der Lösung reichliche Mengen NO^+-Ionen vorliegen, muß neben R→H auch R→NO entstehen. Bei CO_2-Abspaltung aus II wäre demnach neben der oben erwähnten Verbindung III, die den Aus-

gangspunkt für die Nebenreaktion bildet, auch die Verbindung IX zu erwarten. Da bei (IX) mehrere elektronegative Gruppen an einem C-Atom hängen, kann diese Verbindung nicht beständig sein; sie spaltet CO_2 (= 2. Mol CO_2) ab. Dieses zweite Mol CO_2 scheint auch in Abb. 1 auf. Außerdem entsteht Verbindung X, das Dioxim von Kohlendioxyd. Das Dioxim reagiert mit salpetriger Säure weiter. Zunächst ist nur die Umwandlung *einer* Oximgruppe in eine Carbonylgruppe anzunehmen, wobei 1 Mol ($N_2 + N_2O$) sowie Verbindung XI zu erwarten ist. Wir sehen aus Abb. 1, daß dieser Schritt bei 20° C und 30%iger Nitritlösung annähernd erreicht wird.



Verbindung XI enthält jedoch noch eine Isonitrosogruppe, deren weitere Reaktion mit salpetriger Säure durch die benachbarte Carbonylgruppe zwar gehemmt scheint, die aber dennoch unter energischeren Bedingungen reagieren müßte. Hierbei würde noch ein zweites Mol ($N_2 + N_2O$) und ein drittes Mol CO_2 entstehen. Um dies festzustellen, haben wir die Temperaturabhängigkeit der Reaktion Malonsäure—HNO_2 untersucht.

Abb. 2 zeigt tatsächlich, daß ab 40 bis 50° C *noch eine weitere Reaktion* hinzukommt. Diese neue Reaktion liefert vornehmlich N_2O, während die N_2-Menge nur geringfügig ansteigt. Parallel dazu steigt auch die CO_2-Menge an. Dies steht in Übereinstimmung mit dem oben angeführten Reaktionsverlauf.

Die Maximalausbeute von 3 Molen CO_2 und 2 Molen ($N_2 + N_2O$) wird nicht ganz erreicht. Nach den gefundenen Gasmengen kann man aber annehmen, daß die Reaktionsfolge IX bis XI zu etwa 87% abläuft. Der Rest entfällt auf die Reaktionsfolge I bis III sowie eventuell auf andere, nicht weiter verfolgte Seitenreaktionen.

Diese Reaktionsfolgen zeigen, daß der Abbau der Malonsäure über eine Reihe von Isonitrosoverbindungen verläuft, deren weitere Reaktion mit salpetriger Säure durch benachbarte elektronenaffine Gruppen gehemmt wird. Bei 80° C, wo diese Behinderung wegfällt, müßte die Konzentrationsabhängigkeit der gesamten Reaktion eine ähnliche sein

wie bei den Oximen. Dies fanden wir auch in Abb. 3 bestätigt: die N_2-bildenden Reaktionen nehmen mit steigender Nitritkonzentration zu, während die N_2O-bildenden Reaktionen abnehmen.

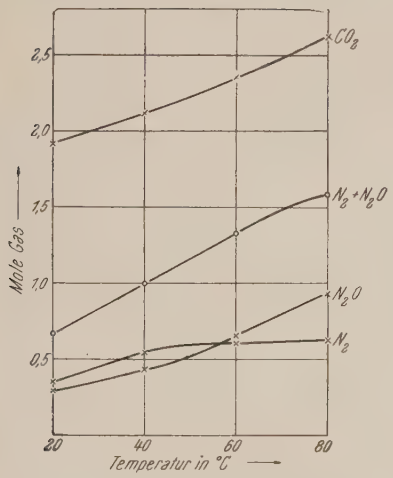


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Reaktion Malonsäure—HNO_2 (mit 30%iger Nitritlösung)

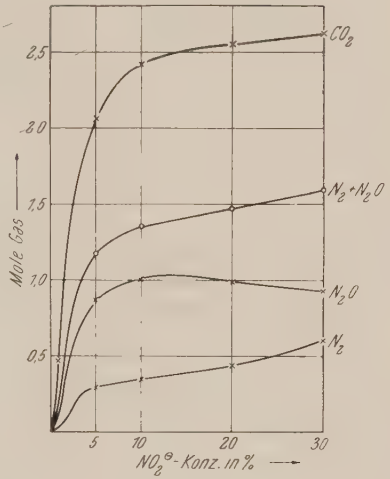


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion Malonsäure—HNO_2 bei 80° C

Malonester

Abb. 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Reaktion dieser Verbindung mit salpetriger Säure. Es ist auffällig, daß Malonester ein ganz anderes Diagramm liefert wie Malonsäure; er gibt bei 80° C nur 0,16 Mol ($N_2 + N_2O$) und 0,17 Mole CO_2. Wie von präparativen Arbeiten[4] her bekannt ist, bildet Malonester leicht eine Isonitrosoverbindung. Wie wir bereits bei der Malonsäure ausgeführt haben, wird der weitere Angriff des NO^+-Ions auf das einsame Elektronenpaar des Oximstickstoffs durch benachbarte elektronenaffine Gruppen behindert. Bei Isonitroso-Malonsäure war eine weitere Reaktion erst möglich, nachdem eine Carboxylgruppe in Form von Kohlendioxyd abgespalten war. Dies ist aber bei Malonester nicht möglich. Die gasbildende Reaktion, die zu N_2 und N_2O führt, kann daher nur in untergeordnetem Ausmaß stattfinden. Geringe Mengen CO_2 im Reaktionsgas deuten darauf hin, daß auch etwas Malonester zu Malonsäure verseift wird, die dann in ihrer Weise zur Anomalie beiträgt.

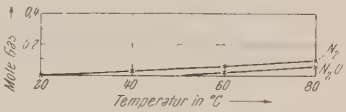


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Reaktion Malonester—HNO_2 (mit 30%iger Nitritlösung)

Acetessigester

Setzt man Acetessigester mit salpetriger Säure um, so wird zunächst die in α-Stellung zur Estergruppe befindliche aktive Methylengruppe nitrosiert (vgl. [3]). Da die entstandene Isonitrosogruppe wie bei Malonester von elektronenaffinen Gruppen benachbart ist, so war bei 20° C nur mit einer geringen Entwicklung von N_2 und N_2O zu rechnen. Abb. 5 zeigt, daß dies bis 40° C auch der Fall ist.

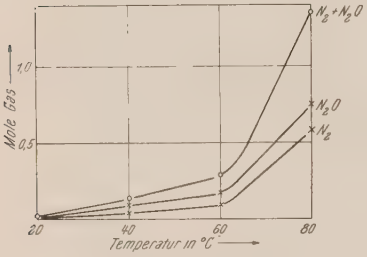


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Reaktion Acetessigester—HNO_2 (30%ige Nitritlösung)

Bei 50 bis 60° C bemerken wir, daß eine stark gasbildende Reaktion einsetzt, wobei bis 80° ein zusätzliches Mol ($N_2 + N_2O$) entsteht. Nach *Claisen*[7] können wir annehmen, daß auch die CH_3-Gruppe, die der β-Carbonylgruppe benachbart ist, von salpetriger Säure nitrosiert wird. Die weitere Reaktion dieser Isonitrosogruppe scheint zwar auch durch die benachbarte elektronegative β-Carbonylgruppe gehemmt, jedoch nicht so stark wie die, die zwischen der Estergruppe und der β-Carbonylgruppe liegt; bei 80° C gibt diese Gruppierung mit salpetriger Säure nahezu 1 Mol ($N_2 + N_2O$). In einer früheren Arbeit haben wir dieselbe Erscheinung auch bei Isonitrosoaceton beobachtet.

Wir können daher bei Acetessigester etwa folgenden Verlauf der Hauptreaktion annehmen:

$$CH_3—CO—CH_2—COOR \xrightarrow[20°\,C]{HNO_2} CH_3—CO—\underset{\underset{N—OH}{\|}}{C}—COOR \xrightarrow{HNO_2}$$

$$CH(=N—OH)—CO—\underset{\underset{N—OH}{\|}}{C}—COOR \xrightarrow[50–60°\,C]{HNO_2} 1\,(N_2 + N_2O) + CHO—CO—\underset{\underset{N—OH}{\|}}{C}—COOR$$

(XII)

$$(XII) \xrightarrow{[O]} HOOC—CO—\underset{\underset{N—OH}{\|}}{C}—COOR$$

(XIII)

Der bei diesem Abbau entstehende Aldehyd XII wird in der Nitritlösung teilweise zur Ketosäure XIII oxydiert, die sofort CO_2 abspaltet. Wir fanden 0,75 Mole CO_2.

Acetylaceton

Zunächst wird bei Acetylaceton, wie *Zanetti*[8] gefunden hat, die aktive Methylengruppe, die sich zwischen den beiden Carbonylgruppen befindet,

nitrosiert. Etwas schwieriger verläuft die Nitrosierung der endständigen Methylgruppen, deren H-Atome durch die benachbarten Carbonylgruppen aktiviert sind. Insgesamt treten somit drei Isonitrosogruppen in das Molekül ein. Der Angriff der salpetrigen Säure auf diese Gruppen wird, wie wir oben dargelegt haben, durch die benachbarten elektronenaffinen Carbonylgruppen bei 20° C gehemmt. Wir finden bei 20° C (vgl. Abb. 6) nur 0,05 Mole ($N_2 + N_2O$). Bei Temperaturerhöhung tritt diese Behinderung zurück und die Oximgruppen liefern binnen 10 Minuten bei 80° C 2,04 Mole ($N_2 + N_2O$); bei längerem Erhitzen ergab sich noch ein höheres Gasvolumen. Es ist daher anzunehmen, daß man bei längerer Reaktionszeit die theoretische Gasmenge von 3 Molen ($N_2 + N_2O$) annähernd erreichen kann.

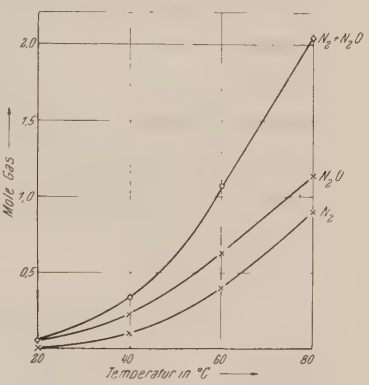


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Reaktion Acetylaceton—HNO_2 (mit 30%iger Nitritlösung)

Experimenteller Teil

Alle in den Abb. 1 bis 6 wiedergegebenen Meßpunkte von N_2 und N_2O wurden mit einem Gaschromatographen nach *Janak*[9], der mit einer Aminostickstoffapparatur nach *Kainz*[10] gekoppelt war, erhalten. Die CO_2-Werte wurden in getrennten Ansätzen gravimetrisch bestimmt. Die näheren Details der Apparatur sowie die Arbeitsweise wurden bereits in früheren Arbeiten[2,5] von uns ausführlich beschrieben.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Reaktionen, die sich zwischen Verbindungen mit einer aktiven Methylengruppe und salpetriger Säure abspielen, zu klären. Eine wertvolle Hilfe stellte dabei die Analyse der Reaktionsgase dar. Die Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Nitritkonzentrationen durchgeführt. Der zur Gasbildung führende Reaktionsablauf konnte weitgehend klargestellt werden. Demnach werden die aktiven Methylengruppen relativ leicht bei 20° C durch salpetrige Säure in Isonitrosoverbindungen übergeführt. Durch die benachbarten elektronenaffinen Gruppen wird eine weitere Reaktion der Isonitrosogruppe mit salpetriger Säure bei 20° C weitgehend gehemmt. Erst oberhalb 40 bis 50° C setzen sich die Isonitrosoverbindungen nach dem Reaktionsschema, das wir früher für Oxime angegeben haben, unter Entwicklung von 1 Mol ($N_2 + N_2O$) zur entsprechenden Carbonylverbindung um. Im Detail werden die Reaktionsabläufe bei Malonsäure, Malonester, Acetessigester und Acetylaceton erörtert.

Summary

The present research dealt with attempts to explain the reactions between nitrous acid and compounds containing an active methylene group. The analysis of the reaction gases provided valuable assistance. The reaction was conducted at various temperatures and with various concentrations of nitrite. The reaction leading to the formation of gas was clarified to a considerable extent. The active methylene groups are seemingly converted to isonitroso compounds by nitrous acid with relative ease at 20° C. A further reaction of the isonitroso group with nitrous acid at 20° C is greatly impeded by the adjacent electron-binding groups. Only above 40 to 50° C do the isonitroso compounds change into the corresponding carbonyl compounds, according to the reaction scheme previously announced for oximes, and with evolution of 1 mol of ($N_2 + N_2O$). Details of the reaction with respect to malonic acid, malonic ester, acetoacetic ester and acetylacetone are given.

Résumé

Dans le présent travail les auteurs ont cherché à éclaircir les réactions qui se produisent entre les combinaisons possédant un groupement méthylène actif et l'acide nitreux. A cette fin l'analyse des gaz de réaction a constitué un moyen précieux. La réaction a été effectuée à différentes températures ainsi qu'à des concentrations de nitrite différentes. Le processus réactionnel qui conduit à la formation de gaz a pu être mis en évidence. D'après ce processus les groupements méthylènes actifs sont transformés relativement facilement à 20° C en combinaisons isonitrosées par l'acide nitreux. Une réaction ultérieure du groupement isonitrosé sur l'acide nitreux à 20° C est empêchée dans une large mesure par les groupements voisins électrophiles. Ce n'est qu'au dessus de 40 à 50° C que les combinaisons isonitrosées se transforment en combinaisons carbonylées correspondantes avec dégagement d'une molécule de ($N_2 + N_2O$) d'après le schéma réactionnel que nous avons antérieurement donné pour les oximes. Les schémas réactionnels relatifs à l'acide malonique, à l'ester malonique, à l'éther acétylacétique et à l'acétylacétone sont discutés en détail.

Literatur

[1] *G. Kainz* und *F. Schöller*, Naturwiss. **42**, 209 (1955).
[2] *G. Kainz* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 51.
[3] *V. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 2077 (1877).
[4] *M. Conrad* und *C. A. Bischoff*, Ann. Chem. **209**, 211 (1881).
[5] *G. Kainz* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 337.
[6] *E. Müller*, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1957. S. 268.
[7] *L. Claisen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 252 (1887).
[8] *C. U. Zanetti*, Gazz. chim. ital. **23**, II, 303 (1893).
[9] *J. Janak*, Coll. Czechoslov. Chemic. Comm. **19**, 684 (1954).
[10] *G. Kainz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 349.

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Über die anomale Reaktion von Glycin bei der Aminostickstoffbestimmung nach van Slyke

Von

Gerald Kainz, Franz Kasler und **Hans Huber**

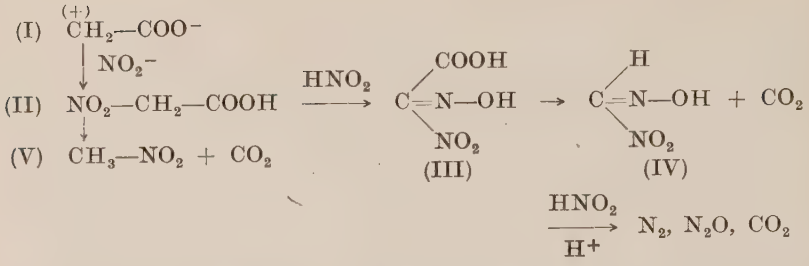
Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Mai 1959)

Glycin ist wohl die erste Verbindung, bei der man festgestellt hat, daß sie bei der Aminostickstoffbestimmung mit salpetriger Säure ein höheres Gasvolumen liefert, als theoretisch zu erwarten wäre. Je nach den Versuchsbedingungen liegen die erhaltenen Werte um 5 bis 68% über dem berechneten Wert.

Über die Reaktionen, die zu dieser anomalen Gasentwicklung führen, wurden bisher verschiedene Ansichten geäußert. *Van Slyke*[1] nahm an, daß Glycin weitgehend abgebaut wird. Damit in Übereinstimmung steht, daß sich nur ein Teil der zu erwartenden Hydroxyessigsäure bildet. Als man in der Reaktionslösung etwa 2,8% Oxalsäure fand, nahmen einige Autoren[2,3] an, daß die Nebenreaktion durch die Oxydationswirkung von salpetriger Säure verursacht wird, die dabei reduziert wird.

Ein wesentlicher Fortschritt wurde durch die Arbeit von *Austin*[4] erreicht, der erstmals konkrete Angaben über einzelne Reaktionsschritte machte. Demnach bildet sich bei der Desaminierung intermediär ein Carbeniumion (I), das mit Nitritionen zu Nitroessigsäure (II) reagiert. Nitroessigsäure ist der Ausgangspunkt für die anomale Reaktion. Sie wird von salpetriger Säure nitrosiert. Die entstehende Isonitrosonitroessigsäure (III) spaltet Kohlendioxyd ab und geht in Methylnitrolsäure (IV) über. Diese zerfällt über mehrere Zwischenstufen, wie Knallsäure, Hydroxyformaldoxim, zu CO_2, N_2 und N_2O. Nitroessigsäure (II) kann aber auch in einer Nebenreaktion unter CO_2-Abspaltung in Nitromethan (V) übergehen. Dieses reagiert mit salpetriger Säure zu Methylnitrolsäure (IV), die wie oben angegeben zerfällt.



Im Zuge der Aufklärung der anomalen Reaktionen, die bei der Aminostickstoffbestimmung auftreten, haben wir uns auch mit der Anomalie von Glycin beschäftigt. Da *Austin* seine Untersuchungen mit *sehr verdünnten Nitritlösungen* durchgeführt hat, deren Konzentration nur ein Zehntel der bei Aminostickstoffbestimmungen üblichen Konzentration betrug,

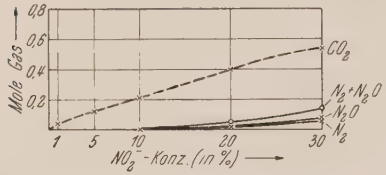


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion Glycin-HNO_2 bei 20° C

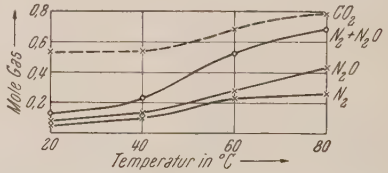


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Reaktion Glycin-HNO_2 (mit 30%iger Nitritlösung)

so schien es wünschenswert, den vorgeschlagenen Reaktionsweg auch *unter den Bedingungen der Aminostickstoffbestimmung* zu überprüfen.

Bei unseren früheren Untersuchungen hat sich gezeigt, daß man aus der Zusammensetzung der gasförmigen Reaktionsprodukte, die bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Nitritkonzentrationen entstehen, im Verein mit präparativen Befunden oft wichtige Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf ziehen kann. Wir haben daher diese Methode auch in der vorliegenden Arbeit angewendet.

Als erstes bestimmten wir die gasförmigen Reaktionsprodukte, die bei der anomalen Reaktion von Glycin mit *Nitrit verschiedener Konzentration* (bei 20° C) entstehen. Wir sehen aus Abb. 1, daß mit 10%iger Nitritlösung nur unbedeutende Mengen N_2 und N_2O entwickelt werden; mit 30%iger Nitritlösung entstehen 0,09 Mol N_2O und 0,06 Mol N_2. Hingegen ist die CO_2-Menge wesentlich größer: mit 10%iger Lösung bilden sich 0,21 Mol und mit 30%iger Lösung 0,53 Mol.

Abb. 2 zeigt, daß die anomale Reaktion von Glycin bei 20° C in der gewählten Versuchszeit von 30 Minuten keineswegs beendet ist. Bei Temperaturerhöhung steigen die Gasmengen an. Bei etwa 60° C scheint eine neue Reaktion einzusetzen, die hauptsächlich N_2O liefert, während

die N_2-Menge gleich bleibt. Parallel zur N_2O-Menge steigt auch die CO_2-Menge an. Bei 80° C werden 0,43 Mol N_2O, 0,25 Mol N_2 und 0,78 Mol CO_2 abgegeben.

Als nächstes prüften wir, ob *Nitroessigsäure bzw. Nitromethan* auch bei konz. Nitritlösungen als Zwischenprodukte der anomalen Reaktion

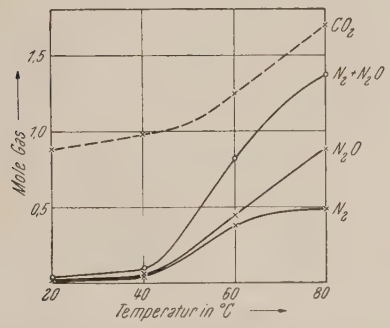


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Reaktion Nitroessigsäure-HNO_2 (mit 30%iger Nitritlösung)

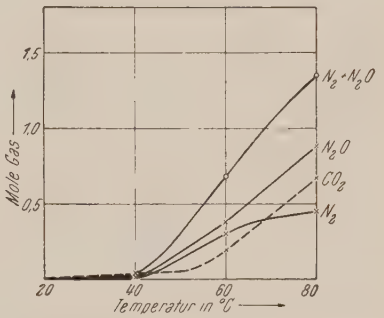


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Reaktion Nitromethan-HNO_2 (mit 30%iger Nitritlösung)

anzunehmen sind. Zutreffendenfalls mußten die Diagramme dieser Verbindungen ähnlich dem von Glycin sein. Nach Abb. 3 und 4 geben Nitroessigsäure und Nitromethan bei 20° C nur minimale Mengen N_2 und N_2O. Ab 40° C steigen die anomalen Gasmengen stark an und erreichen bei 80° C 0,87 Mol N_2O und 0,49 Mol N_2 (Nitroessigsäure) bzw. 0,88 Mol N_2O und 0,45 Mol N_2 (Nitromethan).

Vergleicht man die Befunde von Nitroessigsäure und Nitromethan mit denen von Glycin, so kann man bei Temperaturen oberhalb 50° C eine gewisse Proportionalität feststellen. Keineswegs ist aber eine Ähnlichkeit bei 20 bis 40° C gegeben; denn in diesem Bereich übertrifft die $(N_2 + N_2O)$-Menge von Glycin die Gasmengen von Nitroessigsäure bzw. Nitromethan um ein Mehrfaches. Somit *scheidet Nitroessigsäure bzw. Nitromethan* bei konz. Nitritlösung *als Hauptmenge für die anomale Reaktion aus.*

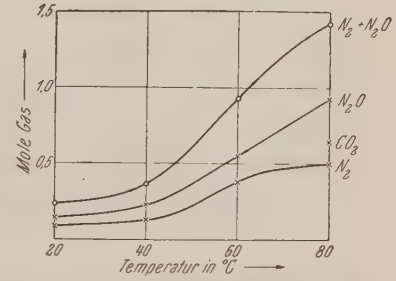


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Reaktion Methylnitrolsäure-HNO_2 (mit 30%iger Nitritlösung)

Wir prüften nun, inwieweit *Methylnitrolsäure* als Zwischenprodukt der anomalen Reaktion in Frage kommt. Hierzu haben wir die Temperaturabhängigkeit der Reaktion Methylnitrolsäure-HNO_2 aufgenommen. Aus Abb. 5 geht hervor, daß diese Verbindung bei 20° C schon 0,10 Mol N_2

und 0,15 Mol N_2O liefert. Die Gasmengen steigen mit der Temperatur stark an. Die bei 60 bis 80° C erhaltenen Werte von N_2, N_2O und CO_2 decken sich mit denen von Nitroessigsäure (vermindert um 1 Mol CO_2) bzw. Nitromethan.

Tabelle 1

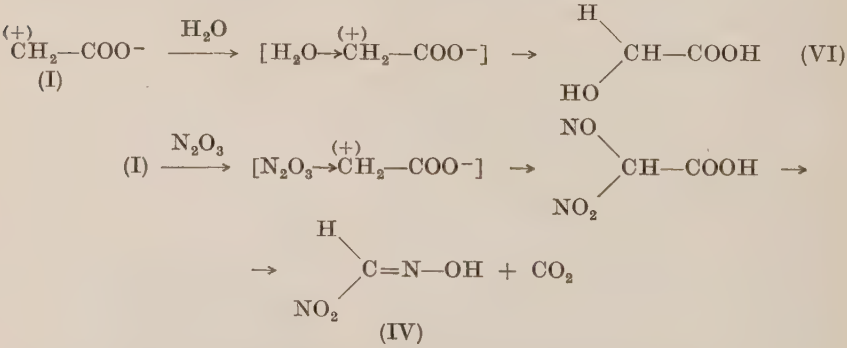
		N_2O	N_2	CO_2
80° C	gef.	0,43	0,26	0,78
	ber.	0,46	0,25	0,82
60° C	gef.	0,28	0,23	0,69
	ber.	0,27	0,19	0,66
40° C	gef.	0,13	0,10	0,55
	ber.	0,12	0,07	0,57
20° C	gef.	0,08	0,05	0,53
	ber.	0,07	0,05	0,55

Unter *gef.* sind die Werte eingetragen, die bei Glycin ermittelt wurden. Unter *ber.* findet man die Werte, die sich bei 50%igem Umsatz aus Methylnitrolsäure ergeben. Bei der CO_2-Menge wurde berücksichtigt, daß bei Bildung von 0,5 Mol Methylnitrolsäure aus einem Mol Glycin zusätzlich 0,5 Mol CO_2 entsteht. Alle Werte sind in Mol Gas pro Mol Glycin angegeben.

Vergleicht man das Diagramm von Methylnitrolsäure mit dem von Glycin, so sieht man, daß es diesem ähnlich ist. Aus den gefundenen Werten ergibt sich, daß etwa *50% Glycin* unter den Bedingungen der Aminostickstoffbestimmung zu Methylnitrolsäure umgesetzt werden (ber. aus N_2O: 48,8%, aus CO_2: 47,5%, aus N_2: 50,9%).

Tabelle 1 zeigt, daß diese Proportionalität zwischen 20 und 80° C gut erfüllt ist. Wir können daraus folgern, daß *Methylnitrolsäure* als *erstes Zwischenprodukt* der anomalen Reaktion von Glycin anzusehen ist.

Wie kann man sich die *Bildung von Methylnitrolsäure* bei der Desaminierung von Glycin vorstellen? Eine mögliche Formulierung der normalen und der anomalen Reaktion wäre folgende:



An die Elektronenlücke des Carbeniumkations lagern sich Dipolmoleküle an. Bei Anlagerung von Wasser entsteht nach Wanderung eines Protons Hydroxyessigsäure (VI). Dieser Weg ist wahrscheinlicher als die Annahme, daß in *saurer* Lösung OH^--Ionen mit dem Carbeniumkation reagieren. Es ist aber auch denkbar, daß sich N_2O_3 anlagert, das in reichlicher Menge in

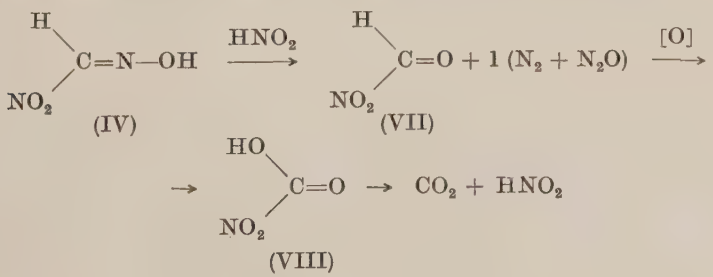
der Desaminierungslösung vorhanden ist. Bei Wanderung eines Protons und Abspaltung von CO_2 würde sich unmittelbar Methylnitrolsäure (IV) bilden; bei Abspaltung eines NO^+-Teilchens würde Nitroessigsäure (II) entstehen. Die Bildung von Nitroessigsäure ist allerdings auch durch direkte Reaktion von Nitritionen mit dem Carbeniumkation erklärbar.

Es war nun fraglich, wie man sich die *weitere Reaktion von Methylnitrolsäure* in der *stark NO_2-hältigen Lösung* vorzustellen habe.

Bei *sehr verd. Nitritlösungen* hat *Austin*[4] gefunden, daß Methylnitrolsäure thermisch zu Knallsäure und salpetriger Säure zerfällt, eine Beobachtung, die seinerzeit auch *Wieland*[5] (in *nitritfreier* Lösung) gemacht hat. Die gebildete Knallsäure geht dann in Hydroxyformaldoxim über. Nach *Austin* wird diese Verbindung zu 90% zu Ameisensäure und Hydroxylamin hydrolysiert, während zu 10% Isocyansäure entsteht, die sich in Ammoniak und CO_2 spaltet. Hydroxylamin und Ammoniak reagieren mit salpetriger Säure zu N_2O bzw. N_2.

Um festzustellen, ob die Austinsche Reaktionsfolge auch unter den Bedingungen der Aminostickstoffbestimmung (konz. Nitritlösung) anwendbar ist, haben wir einige seiner *Zwischenprodukte mit 30%iger Nitritlösung* umgesetzt. So gab Knallsäure, das unmittelbare Folgeprodukt von Methylnitrolsäure, bei 80° C 0,65 Mol ($N_2 + N_2O$) und 0,18 Mol CO_2. Ameisensäure lieferte 0,09 Mol ($N_2 + N_2O$) und 0,2 Mol CO_2. Hingegen gab das Ausgangsprodukt für die anomale Reaktion (Methylnitrolsäure) bei 80° C 0,92 Mol N_2O, 0,50 Mol N_2 und 0,64 Mol CO_2, also wesentlich *größere* Gasmengen. Somit mußten bei hoher Nitritkonzentration Reaktionen eintreten, die mit verd. Nitritlösung wenig Rolle spielen.

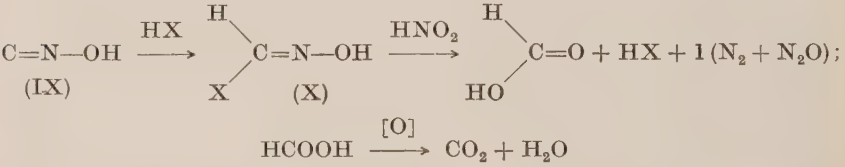
Nach unseren bisherigen Arbeiten war anzunehmen, daß die *Isonitrosogruppe von Methylnitrolsäure* mit salpetriger Säure weiterreagieren würde. Isonitrosoverbindungen werden nämlich von salpetriger Säure leicht zersetzt, wobei 1 Mol ($N_2 + N_2O$) sowie die entsprechende Carbonylverbindung entsteht (*Kainz* und *Huber*[6]). Befindet sich in der Nachbarschaft der Isonitrosogruppe eine elektronenaffine Gruppe, so wird die Reaktion bei 20° C zwar etwas gehemmt. Bei 40 bis 50° C tritt diese Behinderung mehr zurück und bei 80° C wird meist eine quantitative Umsetzung erreicht (vgl. [7]). Bei Anwendung dieser Reaktionsfolge auf Methylnitrolsäure wäre folgender Reaktionsverlauf zu erwarten:



Demnach entsteht beim Abbau von Methylnitrolsäure (= Oxim von Nitroformaldehyd) 1 Mol ($N_2 + N_2O$) sowie Nitroformaldehyd (VII). Dieser wird von salpetriger Säure zu Nitroameisensäure (VIII) oxydiert, wobei salpetrige Säure teilweise zu N_2O sowie N_2 reduziert wird. Nitroameisensäure ist unbeständig und spaltet sofort CO_2 ab.

Eine unmittelbare Prüfung dieser Reaktionsfolge war allerdings nicht möglich, da die Verbindungen VII und VIII noch nicht präparativ dargestellt wurden. Wir haben lediglich das Endprodukt dieser Reaktionsfolge (CO_2) sowie N_2 und N_2O isolieren können. Die gefundenen Gasmengen [1,4 Mol ($N_2 + N_2O$) sowie 0,64 Mol CO_2] zeigen jedoch, daß diese Reaktionsfolge nicht quantitativ abläuft. Es ist wahrscheinlich, daß *daneben* die bei verd. Nitritlösungen beobachtete Reaktionsfolge von *Austin* (thermischer Zerfall von Methylnitrolsäure in Knallsäure) stattfindet, die weniger Gas liefert.

Auf Grund unserer Ergebnisse über den Abbau von Isonitrosoverbindungen[6] glauben wir, daß die *Austinsche Konkurrenzreaktion* heute besser in folgender Weise zu formulieren ist:



Knallsäure (IX) addiert, wie *Nef*[8] feststellte, in saurer Lösung leicht Säure (HX), wobei sich Verbindung X bildet. Die Additionsprodukte von Salzsäure und Schwefelsäure wurden präparativ isoliert. Es ist wahrscheinlich, daß auch Essigsäure angelagert wird. Die Oximgruppe der Verbindung X wird von salpetriger Säure unter Entwicklung eines Mols ($N_2 + N_2O$) abgebaut, wobei Ameisensäure entsteht. Die Ameisensäure wird teilweise zu CO_2 weiteroxydiert. Wie die tatsächlich gefundenen Mengen für Knallsäure zeigen, verläuft auch diese Reaktion nicht quantitativ. Statt eines Mols ($N_2 + N_2O$) werden nur 0,65 Mol gefunden. Auch die Oxydation der Ameisensäure verläuft nur teilweise; es bilden sich 0,21 Mol CO_2.

Experimenteller Teil

Es wurden die bereits früher[9] ausführlich beschriebenen Apparaturen zur Aminostickstoffbestimmung und zur Gaschromatographie benützt. Auch die Reaktionsbedingungen waren dieselben, wie sie früher[6] angegeben wurden.

Zusammenfassung

Es wurde die anomale Reaktion von Glycin mit salpetriger Säure erneut bearbeitet, da das von *Austin* angegebene Reaktionsschema nicht zur Erklärung der anomalen Gasmengen ausreicht. Zunächst wurde wahrscheinlich gemacht, daß sich aus dem Carbeniumkation, das bei der Desaminierung von Glycin entsteht, unmittelbar Methylnitrolsäure

bildet. Nitroessigsäure oder Nitromethan kommen als Zwischenprodukte nur in untergeordneter Menge in Betracht. Die Methylnitrolsäure ist Ausgangspunkt für die anomale Reaktion, die in zwei Konkurrenzreaktionen abläuft. Bei der einen Konkurrenzreaktion reagiert die Isonitrosogruppe von Methylnitrolsäure mit salpetriger Säure, wobei 1 Mol ($N_2 + N_2O$) sowie Nitroformaldehyd entstehen. Nitroformaldehyd reduziert salpetrige Säure zu N_2O und N_2 und wird zu Nitroameisensäure oxydiert. Letztere zerfällt unter CO_2-Entwicklung.

Die zweite Konkurrenzreaktion wurde im Prinzip bereits von *Austin* angegeben und von uns entsprechend den Ergebnissen über den Abbau von Isonitrosoverbindungen modifiziert. Demnach wird Methylnitrolsäure thermisch unter Bildung von Knallsäure und salpetriger Säure zersetzt. Knallsäure lagert Essigsäure an. Dieses Addukt wird von salpetriger Säure unter Entwicklung von N_2 und N_2O zu Ameisensäure zersetzt. Ameisensäure wird in geringer Menge noch zu CO_2 weiteroxydiert.

Summary

The anomalous reaction of glycine with nitrous acid was reinvestigated because the reaction scheme given by *Austin* is not adequate to explain the anomalous amounts of gas. At the start it was made probable that methylnitrolic acid is formed directly from the carbenium cation which results from the deamination of glycine. Nitroacetic acid or nitromethane are involved to only a minor extent as intermediate products. Methylnitrolic acid is the starting point for the anomalous reaction, which proceeds in two competing reactions. In one of the competing reactions the isonitroso group of methylnitrolic acid reacts with nitrous acid, whereby one mol ($N_2 + N_2O$) and also nitroformaldehyde are produced. Nitroformaldehyde reduces nitrous acid to N_2O and N_2, and is oxidized to nitroformic acid. The latter decomposes with evolution of CO_2.

The second competing reaction has previously been given, in principle, by *Austin* and modified by the present writers to correspond with the results of the degradation of the isonitroso compounds. Accordingly, methylnitrolic acid is decomposed thermally to produce fulminic acid and nitrous acid. Fulminic acid adds acetic acid. This adduct is decomposed by nitrous acid with generation of N_2 and N_2O and formic acid results. A slight proportion of the formic acid is also oxidized further to CO_2.

Résumé

Les auteurs ont à nouveau étudié la réaction anormale de la glycine sur l'acide nitreux car le schéma réactionnel donné par *Austin* ne permet pas de rendre compte des dégagements gazeux anormaux qui se produisent. Il a tout d'abord été établi selon toute vraisemblance qu'à partir du cation carbénium qui se forme lors de la désamination de la glycine il se produit immédiatement de l'acide méthylnitrolique. L'acide nitroacétique ou le nitrométhane n'apparaissent comme produits intermédiaires qu'en quantités minimes. L'acide méthylnitrolique est le point de départ de la réaction anormale qui se partage en fait en deux réactions concurrentielles. Lors

de l'une de ces réactions, le groupement isonitrosé de l'acide méthylnitrolique réagit avec l'acide nitrolique avec formation d'une molécule du mélange ($N_2 + N_2O$) ainsi que de nitroformaldéhyde. Le nitroformaldéhyde réduit l'acide nitreux en N_2O et N_2 tandis qu'il s'oxyde en acide nitroformique. Ce dernier se décompose avec dégagement de CO_2. La seconde de ces réactions a été déjà indiquée en principe par *Austin* et modifiée par les auteurs compte tenu des données relatives à la dégradation des composés isonitrosés. D'après cette réaction l'acide nitrolique se décompose thermiquement avec formation d'acide fulminique et d'acide nitreux. L'acide fulminique se fixe par addition sur l'acide acétique. Le produit obtenu est décomposé par l'acide nitreux avec dégagement de N_2 et N_2O et formation d'acide formique. L'acide formique s'oxyde ensuite en faibles proportions en CO_2.

Literatur

[1] *D. D. van Slyke* in *E. Abderhalden*, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. 1, Teil 7, S. 263. Wien: Urban und Schwarzenberg. 1925.

[2] *A. B. Kendrick* und *M. E. Hanke*, J. Biol. Chem. **117**, 161 (1937); **132**, 739 (1940).

[3] *M. Viscontini*, Helv. Chim. Acta **29**, 1491 (1946).

[4] *A. T. Austin*, J. Chem. Soc. London **1950**, 149.

[5] *H. Wieland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 418 (1907).

[6] *G. Kainz* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 337.

[7] *G. Kainz*, *F. Kasler* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien], **1959**, 337, 875.

[8] *I. U. Nef*, Ann. Chem. **280**, 338 (1894).

[9] *G. Kainz* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 51.

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Zur Kenntnis der anomalen Reaktionen bei der Aminostickstoff-Bestimmung. V. Die Anomalie der Phenole

Von

Gerald Kainz und **Hans Huber**

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Mai 1959)

Seit längerem ist bekannt, daß Phenole bei der Aminostickstoff-Bestimmung nach *van Slyke* Anlaß zu einer anomalen Gasentwicklung geben (vgl. [1]). Über die Ursache dieser anomalen Gasentwicklung war man sich bisher sehr im unklaren. Lediglich *Fraenkel-Conrat*[2] wies darauf hin, daß die Anomalie durch Belichtung mit UV-Licht gefördert wird, während wir[3] beobachteten, daß auch das Erhitzen des Reaktionsgemisches zu einem höheren Resultat führt.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns nun die Aufgabe gestellt, die Reaktionen zu ermitteln, die bei den Phenolen eine anomale Gasentwicklung verursachen.

Zunächst schien es notwendig, durch vergleichende Bestimmungen an verschiedenen Phenolen einen Überblick über das Ausmaß dieser Anomalie zu erhalten. Hierzu haben wir verschiedene Phenole mit 30%iger Nitritlösung bei 80° C umgesetzt und das gebildete Gasgemisch durch Gaschromatographie in einzelne Komponenten (N_2, N_2O) aufgetrennt. Tabelle 1 zeigt, daß Monophenole nur ein geringes Gasvolumen liefern, während Di- und Triphenole bis zu 3 Mol Gas in Freiheit setzen. Auffällig ist weiters, daß das Verhältnis der N_2-Menge zur N_2O-Menge, das bei anderen anomal reagierenden Gruppen in einem relativ engen Bereich liegt, bei den Phenolen ziemlich stark schwankt. Dies weist darauf hin, daß mehrere Reaktionsfolgen nebeneinander ablaufen, wobei je nach dem Überwiegen der einen oder anderen Reaktion mehr N_2 oder mehr N_2O entsteht.

Tabelle 1

Substanz	Gesamte Gasmenge	N_2	N_2O	$N_2 : N_2O$
Phenol	0,15	0,09	0,06	60 : 40
p-Nitrosophenol	0,11	0,08	0,03	72 : 28
β-Nitroso-α-naphthol	0,12	0,07	0,05	60 : 40
α-Nitroso-β-naphthol	0,43	0,27	0,16	63 : 37
Salicylsäure	1,33	0,63	0,70	47 : 53
Hydrochinon	1,53	0,50	1,03	33 : 67
Resorcin	3,12	1,85	1,27	59 : 41
Brenzcatechin	2,43	0,76	1,67	31 : 69
Pyrogallol	2,13	0,87	1,26	41 : 59
Phloroglucin	3,31	2,00	1,32	60 : 40

Zur weiteren Untersuchung haben wir nur die Di- und Triphenole herangezogen, weil bei diesen die Anomalie am ausgeprägtesten ist. Wir setzten nun verschiedene Di- und Triphenole mit salpetriger Säure um und variierten dabei a) bei konstanter Temperatur (20° C) die *Konzentration der Nitritlösung* und b) bei konstanter Nitritkonzentration die *Reaktionstemperatur* (20 bis 80° C). Das erhaltene Gasgemisch wurde auf N_2, N_2O und CO_2 analysiert.

Die Diagramme über die Konzentrationsabhängigkeit besagten nur, daß die anomale Reaktion mit steigender Nitritkonzentration zunimmt. Wesentlich aufschlußreicher schienen dagegen die Diagramme über die Temperaturabhängigkeit; wir haben sie in den Abb. 1 bis 5 für verschiedene Di- und Triphenole wiedergegeben.

Es fällt auf, daß *Hydrochinon ganz aus der Reihe fällt* und mit 1,56 Mol ($N_2 + N_2O$) die geringste Gasmenge gibt. Die Diagramme der *übrigen Verbindungen* (Phloroglucin, Pyrogallol, Resorcin und Brenzcatechin) scheinen zwar bei flüchtiger Betrachtung ziemlich verschieden zu sein, doch zeigt sich eine auffällige *Parallelität*, wenn man die N_2-Mengen, die N_2O-Mengen und die CO_2-Mengen miteinander vergleicht. In den Abb. 6, 7 und 8 haben wir daher die einzelnen Teilkurven übereinander projiziert.

Wie man sieht, geben Resorcin und Phloroglucin einerseits und Brenzcatechin und Pyrogallol anderseits zwischen 20 und 80° C annähernd *gleiche N_2-Mengen* (Abb. 6). Die erste Gruppe liegt jedoch um 1 Mol N_2 höher als die zweite Gruppe. Auch ein Vergleich der N_2O-Mengen zeigt gewisse Ähnlichkeiten (Abb. 7): so geben Resorcin, Phloroglucin und Pyrogallol bei 80° C fast die *gleiche Menge N_2O*. Kleinere Unterschiede treten lediglich unter 80° C auf: bei Phloroglucin scheint die N_2O-Bildung am leichtesten zu erfolgen; dann schließt sich Resorcin an und schließlich als langsamste Verbindung Pyrogallol. Brenzcatechin fällt hier etwas aus der Reihe, da es um 0,3 Mol mehr N_2O gibt. Auch bei der *CO_2-Menge* sind *Parallelen* festzustellen (Abb. 8). Brenzcatechin und Pyrogallol

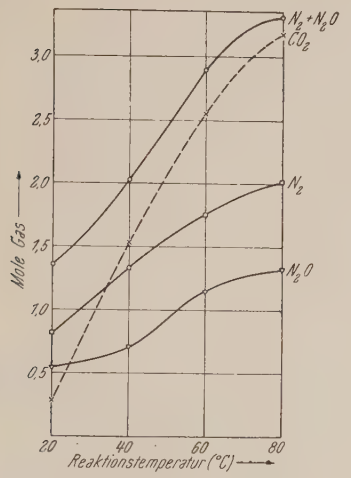


Abb. 1

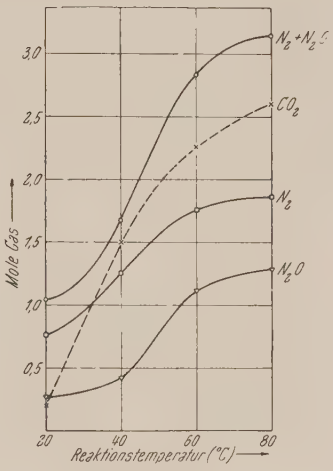


Abb. 2

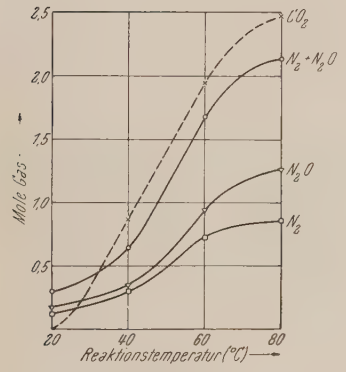


Abb. 3

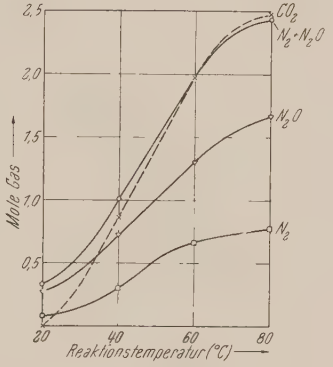


Abb. 4

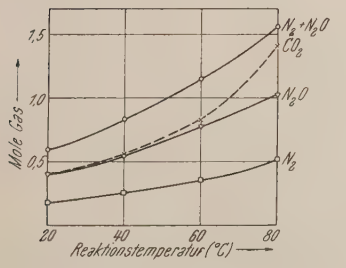


Abb. 5

Temperaturabhängigkeit der Reaktion verschiedener Polyphenole mit salpetriger Säure:

Abb. 1. Phloroglucin.

Abb. 2. Resorcin

Abb. 3. Pyrogallol

Abb. 4. Brenzcatechin

Abb. 5. Hydrochinon.

geben praktisch identische Werte. Resorcin und Phloroglucin laufen bis 40° C ebenfalls parallel. Bei 80° C beträgt der Unterschied allerdings 0,6 Mol. Besonders deutlich ist in Abb. 8 das kontrastierende Verhalten von Hydrochinon zu erkennen.

Es erhob sich nun die Frage, *wie diese gasbildenden Reaktionen zustande kommen.*

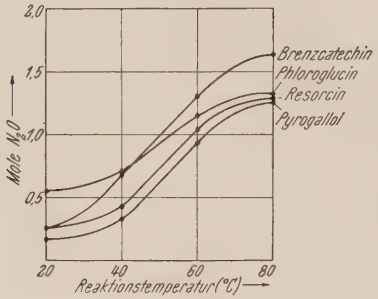


Abb. 6

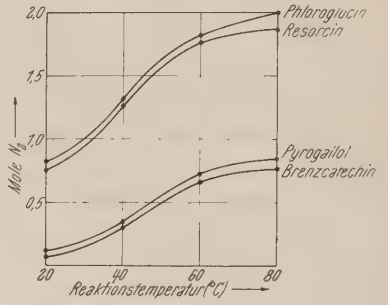


Abb. 7

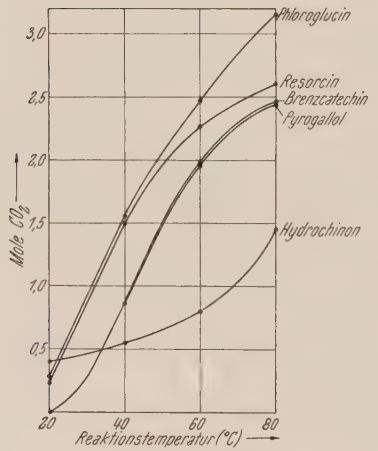


Abb. 8

Vergleich der N_2-, N_2O- und CO_2-Mengen, die bei Reaktion verschiedener Polyphenole mit salpetriger Säure entstehen

Abb. 6. Stickstoffmengen (in Mol)

Abb. 7. Distickstoffoxydmengen (in Mol)

Abb. 8. Kohlendioxydmengen (in Mol)

Es war denkbar, daß ein Teil des anomalen Gasvolumens durch Reduktion von salpetriger Säure entsteht, zumal alle diese Verbindungen als kräftige Reduktionsmittel bekannt sind. Um dies zu prüfen, verglichen wir die Gasmengen von Hydrochinon mit den Gasmengen des entsprechenden Oxydationsproduktes (p-Benzochinon). Die Differenz mußte den gesuchten Wert ergeben. Zu unserer Überraschung fanden wir aber, daß *p-Benzochinon* über den gesamten Temperaturbereich genau *dasselbe Diagramm wie Hydrochinon* liefert. Dies bedeutet: 1. daß Hydrochinon

von salpetriger Säure nur unter NO-Entwicklung zum Chinon oxydiert wird; NO wird jedoch im Wäscher absorbiert und scheint daher im Azotometer nicht auf; 2. daß die *bei Hydrochinon gefundenen Gasmengen* (0,52 Mol N_2, 1,02 Mol N_2O und 1,45 Mol CO_2) in Wirklichkeit *von der Reaktion Chinon-salpetrige Säure stammen.* Eine sofort durchgeführte Überprüfung anderer Chinone führte zu dem Ergebnis, daß alle Chinone mit salpetriger Säure N_2 und N_2O liefern. Somit sind auch die Chinone zu den Verbindungsklassen zu zählen, die bei Aminostickstoff-Bestimmung eine Anomalie verursachen.

Wie kann man sich nun den *Abbau von p-Benzochinon* durch salpetrige Säure vorstellen? In der Literatur fanden wir nur den Hinweis[4], daß durch Salpetersäure eine Ringsprengung erfolgt, wobei unter CO_2-Entwicklung Oxalsäure gebildet wird. Wir haben auch mit salpetriger Säure CO_2 und Oxalsäure gefunden. Eine quantitative Bestimmung zeigte, daß sich die CO_2-Menge (1,45 Mol) zur Oxalsäuremenge (1,52 Mol) praktisch wie 1 : 1 verhält. Würde der Abbau des Chinons quantitativ verlaufen, so müßten sich 2 Mol CO_2 und 2 Mol Oxalsäure bilden, was zusammen sechs C-Atome ergibt. Gleichzeitig zeigte sich, daß auch eine äquivalente Menge N_2 und N_2O (1,56 Mol) entsteht. Wir können daher den Abbau des intermediär gebildeten p-Chinons nach folgender Bruttogleichung formulieren:

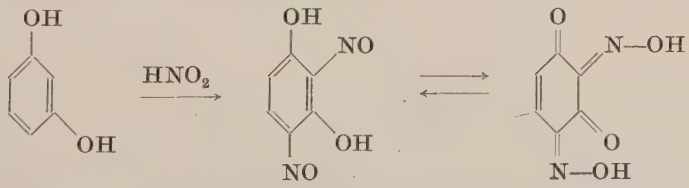
$$C_6H_4O_2 + 8\,HNO_2 = 2\,CO_2 + 2\,(COOH)_2 + 2\,(N_2 + N_2O) + 4\,H_2O. \quad (1)$$

Über die einzelnen Schritte dieses Abbaues ist derzeit noch nichts bekannt. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß salpetrige Säure in ähnlicher Weise mit dem Chinon reagiert, wie dies im Detail bei anderen elektrophilen Reagenzien, z. B. Chlor, angegeben wurde *(Zincke[5]).*

Nachdem die anomale Reaktion von Hydrochinon hinreichend geklärt schien, wandten wir unser Interesse dem Resorcin zu.

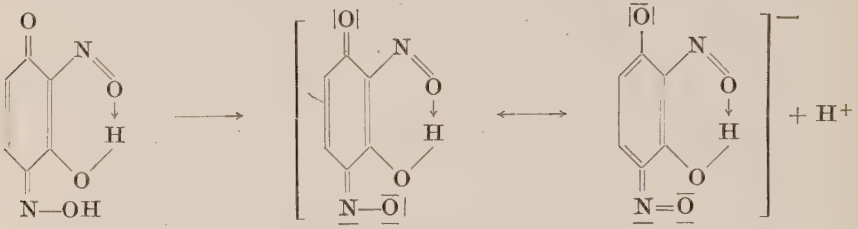
Anomale Reaktionen von Resorcin

Kostanecki[6] fand bei Resorcin, daß es leicht nitrosiert wird, wobei sich 2,4-Dinitrosoresorcin bildet. Von diesem nahm man vielfach an, daß es mit dem Dioxim von Tetraoxocyklohexen in tautomerem Gleichgewicht stünde.



Fitz[7] beobachtete nun, daß sich Dinitrosoresorcin wie eine zweibasische Säure verhält, doch ist die zweite Dissoziationsstufe wesentlich

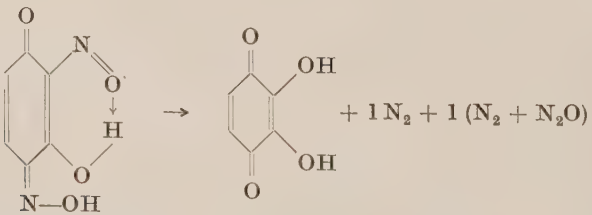
schwächer. Nach *Morgan*[8] dürfte sich ein Chelatring ausbilden, so daß man die erste Dissoziationsstufe heute besser in folgender Weise formulieren wird:



Diese Verbindung besitzt einerseits eine *Nitrosogruppe*, anderseits eine *Isonitrosogruppe*. Wie *Bamberger*[9] und neuerdings *Tedder*[10] gezeigt haben, werden Nitrosogruppen am aromatischen Kern von überschüssiger salpetriger Säure in Diazoniumverbindungen übergeführt, die unter N_2-Entwicklung zerfallen. Isonitrosogruppen werden, wie wir[11] kürzlich gezeigt haben, von überschüssiger salpetriger Säure unter Entwicklung eines Mols ($N_2 + N_2O$) zur entsprechenden Carbonylverbindung abgebaut.

Fraglich war zunächst, ob die Reaktion der Nitrosogruppe nach *Bamberger* nur Stickstoff liefert oder ob daneben auch N_2O entsteht. Als Vergleichssubstanz zogen wir p-Hydroxybenzolsulfonsäure heran, die durch salpetrige Säure leicht in die Dinitrosoverbindung übergeführt wird. Eine Umlagerung zu einer Isonitrosogruppe war hier nicht möglich. Wir fanden 2,07 Mol N_2 und 0,02 Mol N_2O; CO_2 war abwesend. Dies zeigt, daß *pro Nitrosogruppe 1 Mol* N_2 gebildet wird.

Auf Grund dieser Befunde war bei Dinitrosoresorcin — bei quantitativer Reaktion — mit 1 Mol N_2 (aus der Nitrosogruppe) und 1 Mol ($N_2 + N_2O$) (aus der Isonitrosogruppe) zu rechnen. Außerdem war 2,3-Dihydroxy-p-benzochinon zu erwarten.



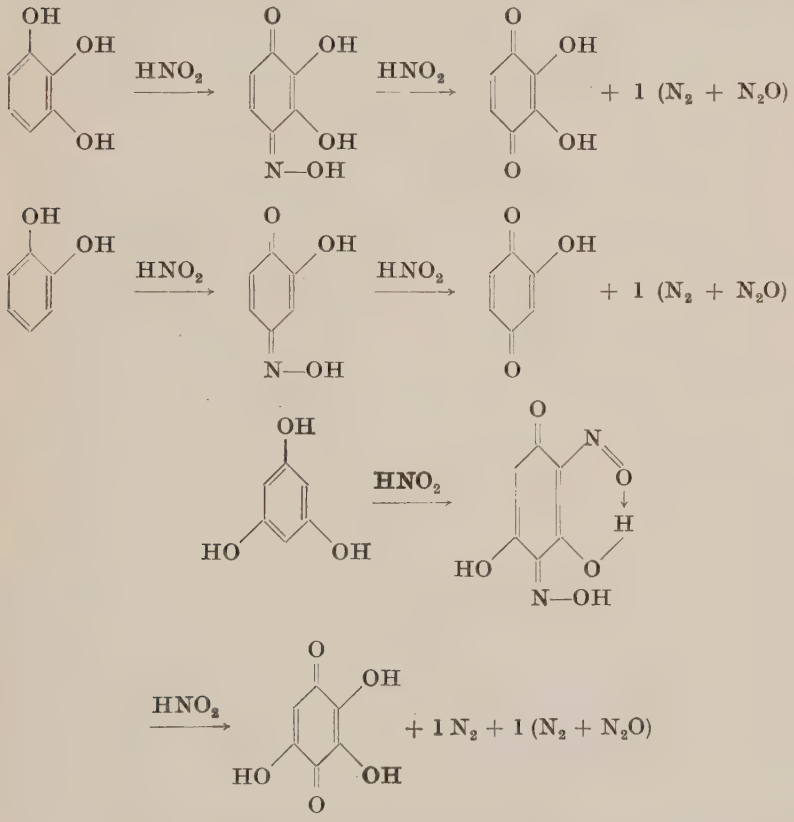
Tatsächlich haben wir aber 3,12 Mole ($N_2 + N_2O$) gefunden. Dies bedeutet, daß das substituierte Benzochinon noch weiter abgebaut wird. Als Abbauprodukte fanden wir 2,6 Mole CO_2 und 0,64 Mol Oxalsäure. Das Verhältnis von CO_2 zu Oxalsäure beträgt 4 : 1 (= insgesamt sechs C-Atome). Wir können daraus schließen, daß Resorcin zu 64% über

ein Chinon abgebaut wird. Aus den gefundenen N_2- und N_2O-Werten läßt sich errechnen, daß sich bei diesem Abbau — bei quantitativer Reaktion — auch 2 Mol ($N_2 + N_2O$) bilden. Es gilt daher folgende Bruttobeziehung:

$$\text{substituiertes Chinon} \xrightarrow{HNO_2} 4 \text{ Mol } CO_2 + 1\ (COOH)_2 + 2\ (N_2 + N_2O). \quad (2)$$

Anomale Reaktionen von Pyrogallol, Brenzcatechin und Phloroglucin

In Analogie zu Resorcin waren folgende Zwischenstufen anzunehmen:



Bei Pyrogallol entsteht demnach intermediär eine Verbindung mit einer Isonitrosogruppe, die 1 Mol ($N_2 + N_2O$) liefert; dasselbe gilt für Brenzcatechin. Bei Phloroglucin tritt eine Nitrosogruppe und eine Isonitrosogruppe in das Molekül ein, die 1 Mol N_2 und 1 Mol ($N_2 + N_2O$) geben. Diese Gasmengen wurden tatsächlich auch gefunden. In allen Fällen entsteht außerdem ein *substituiertes Chinon*. Es war auch hier

zu erwarten, daß diese Chinone wie bei Resorcin unter Entwicklung von N_2 und N_2O zu CO_2 und Oxalsäure abgebaut werden.

Bei der quantitativen Bestimmung von CO_2 und Oxalsäure fanden wir wie vorhin, daß diese beiden Verbindungen im Verhältnis 4 : 1 gebildet werden, was den sechs C-Atomen des Ausgangsmaterials entspricht. Aus den gefundenen Werten ergibt sich, daß Pyrogallol zu 60%, Brenzcatechin zu 62% und Phloroglucin zu 78% über ein Chinon abgebaut werden. In diesem Ausmaße entstanden auch die nach Gl. (2) zu erwartenden ($N_2 + N_2O$)-Mengen.

Wenn wir nun die *Ergebnisse der untersuchten Verbindungen* miteinander vergleichen, so können wir sagen, daß das anomale Gasvolumen im wesentlichen von *drei Teilreaktionen* herrührt:

a) von der Reaktion der intermediär entstehenden *Nitrosogruppe*,
b) von der Reaktion der intermediär entstehenden *Isonitrosogruppe* und
c) vom Abbau des intermediär entstehenden *Chinons*.

Tabelle 2 gibt einen Überblick, inwieweit diese Teilreaktionen bei den einzelnen Verbindungen ablaufen. Wir verstehen nunmehr auch die Parallelen, die wir eingangs in den Abb. 6, 7 und 8 für die N_2-, N_2O- und CO_2-Entwicklung aufgezeigt haben, denn diese Parallelen sind im Reaktionsschema begründet. Wie im experimentellen Teil näher ausgeführt wird, ist es sogar möglich, aus den gefundenen Daten annähernd die bei diesen Teilreaktionen entstehenden Gasmengen zu berechnen.

Tabelle 2

	Teilreaktion		
	a	b	c
Resorcin	+	+	+
Phloroglucin ...	+	+	+
Pyrogallol		+	+
Brenzcatechin .		+	+
Hydrochinon ..			+

Aus diesen Befunden läßt sich für die Aminostickstoffbestimmung folgendes ableiten: Bei den Phenolen ist dann mit einer verhältnismäßig *großen Anomalie* zu rechnen, wenn das betreffende Phenol noch ein oder mehrere Substituenten besitzt, die den Eintritt einer Nitrosogruppe in p-Stellung zum phenolischen Hydroxyl begünstigen; das heißt also entweder einen *meta*-dirigierenden Substituenten in ortho-Stellung zum Hydroxyl oder einen *ortho*-dirigierenden Substituenten in meta-Stellung zum Hydroxyl. Ein *meta*-dirigierender Substituent in p-Stellung zum Hydroxyl kann bis zu 2 Mol N_2 erzeugen, wie dies ein Versuch mit p-Hydroxybenzolsulfonsäure gezeigt hat.

Experimenteller Teil

Es wird eine Aminostickstoff-Apparatur, die mit einem Gaschromatographen gekoppelt ist, benützt. Die näheren Details wurden bereits früher[12] beschrieben. Die in den Abb. 1 bis 8 enthaltenen Werte für N_2, N_2O und CO_2

wurden nach einer Arbeitsweise, die an anderer Stelle dieser Zeitschrift[11] angegeben wurde, ermittelt. Alle Werte sind auf Mol Gas pro Mol Substanz umgerechnet.

Bestimmung des Gasvolumens der Teilreaktion a

4 mg Hydroxybenzolsulfonsäure wurden in der Aminostickstoff-Apparatur in 2 ml Eisessig-Natriumacetat (Eisessig + 40%ige Natriumacetatlösung, 1 : 1) gelöst. Nach Ausspülen der Apparatur mit Kohlendioxyd wurden 2 ml 30%ige Natriumnitritlösung zugesetzt und 10 Minuten auf 80° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das erhaltene Gasgemisch im Verlaufe von 20 Minuten in ein Azotometer übergespült und anschließend chromatographiert. Es entstanden 2,05 Mol N_2 und 0,02 Mol N_2O. Eine getrennt vorgenommene Bestimmung von CO_2 (mit Stickstoff als Spülgas) gab 0,01 Mol. *Pro Nitrosogruppe entsteht daher ein Mol* N_2. In Tabelle 4 wurde dieses Mol N_2 bei Resorcin und Phloroglucin bereits abgezogen, so daß für die Teilreaktionen b und c bzw. c (bei Hydrochinon) folgende Gasmengen (in Mol) übrig bleiben:

Tabelle 4

Substanz	Teilreaktion	N_2	N_2O
Phloroglucin	b + c	1,02	1,33
Resorcin	b + c	0,86	1,27
Pyrogallol	b + c	0,86	1,26
Brenzcatechin	b + c	0,76	1,67
Hydrochinon	c	0,50	1,03

Bestimmung des Gasvolumens der Teilreaktion c

a) *Bestimmung von Kohlendioxyd.* Etwa 10 mg der einzelnen Phenole wurden in die Aminostickstoff-Apparatur eingewogen und im Stickstoffstrom bei 80° C mit 30%iger Nitritlösung umgesetzt. Das gebildete CO_2 wurde mit Natronasbest absorbiert und ausgewogen.

b) *Bestimmung von Oxalsäure.* 30 bis 50 mg der einzelnen Phenole wurden in einem Erlenmeyerkolben in 5 ml Eisessig-Natriumacetat (vgl. oben) gelöst, mit 5 ml 30%iger Nitritlösung versetzt und 10 Minuten auf 80° C erwärmt. Dann wurde eine 0,4-m wäßrige Lösung von Lanthannitrat zugesetzt, wobei Lanthanoxalat ausfiel. Nach einigen Stunden wurde durch einen A 4-Sintertiegel filtriert und der Niederschlag mit wenig Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag wurde in 30 bis 40 ml 25%iger Schwefelsäure gelöst. Nach Verdünnen mit 50 ml Wasser wurde zum Kochen erhitzt, um Spuren von Nitrit zu zersetzen. Die heiße Lösung wurde mit 0,01-n Kaliumpermanganatlösung titriert. In Tabelle 5 sind die erhaltenen Werte für CO_2 und Oxalsäure in Mol pro Mol Substanz wiedergegeben.

Tabelle 5

Substanz	CO_2	Oxalsäure	CO_2/Oxalsäure
Hydrochinon	1,45	1,52	0,95
Resorcin	2,60	0,64	4,07
Brenzcatechin	2,47	0,62	3,98
Pyrogallol	2,47	0,60	4,11
Phloroglucin	3,18	0,78	4,08

Aus den Werten von CO_2 und Oxalsäure wurde auf Grund der Bruttogleichungen (1) bzw. (2) berechnet, zu wieviel Prozent das intermediär entstehende Chinon abgebaut wird und wieviel N_2 und N_2O in Summe zu erwarten sind. Zur Aufschlüsselung der Gesamtmenge ($N_2 + N_2O$) in N_2 und N_2O wurde in vereinfachender Weise angenommen, daß die N_2/N_2O-Relation bei *allen* intermediär entstehenden Chinonen dieselbe ist wie die experimentell gefundene N_2/N_2O-Relation von p-Benzochinon. Tabelle 6 gibt die auf diese Weise ermittelten *Werte für den Teilvorgang c.*

Tabelle 6

Substanz	Umsatz %	$N_2 + N_2O$	N_2	N_2O
Hydrochinon	75	1,53	0,50	1,03
Phloroglucin	78	1,60	0,55	1,05
Resorcin	64	1,31	0,45	0,86
Pyrogallol	60	1,23	0,42	0,81
Brenzcatechin	62	1,27	0,43	0,84

Bestimmung des Gasvolumens der Teilreaktion b

Nach Abzug der in Tabelle 6 enthaltenen Werte (Teilreaktion c) von den Werten der Tabelle 4 (Teilreaktionen b + c) ergibt sich das *Gasvolumen der Teilreaktion b* (s. Tabelle 7).

Tabelle 7

Substanz	$N_2 + N_2O$	N_2	N_2O
Phloroglucin	0,75	0,47	0,28
Resorcin	0,82	0,41	0,41
Pyrogallol	0,89	0,44	0,45
Brenzcatechin	1,16	0,33	0,83

Demnach erfolgt die Teilreaktion b (intermediäre Bildung einer Isonitrosoverbindung) zu 75 bis 89%. Brenzcatechin fällt zufolge einer nicht näher bekannten Nebenreaktion mit +0,3 Mol N_2O aus der Reihe.

Zusammenfassung

Die anomale Reaktion von Phenolen mit salpetriger Säure konnte an Hand von Di- und Triphenolen weitgehend geklärt werden. Demnach kann das anomale Gasvolumen (N_2 und N_2O) durch drei Reaktionsfolgen zustande kommen. Bei der *ersten Reaktionsfolge* tritt in p-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe eine Nitrosogruppe ein. Durch Umlagerung entsteht daraus ein tautomeres Chinonoxim. Dieses geht durch Reaktion mit überschüssiger salpetriger Säure unter Entwicklung eines Mols ($N_2 + N_2O$) in das entsprechende p-Chinon über. Die *zweite Reaktionsfolge* tritt ein, wenn die o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl nitrosiert wird. Die entstandene Nitrosoverbindung wird durch überschüssige salpetrige Säure in die Diazoniumverbindung übergeführt, die dann 1 Mol

Stickstoff abgibt. Mit der *dritten Reaktionsfolge* ist dann zu rechnen, wenn sich intermediär ein p-Chinon bildet. Dies ist der Fall bei der Reaktionsfolge 1 oder, wie bei Hydrochinon, durch unmittelbare Oxydation. p-Chinone werden von überschüssiger salpetriger Säure unter Entwicklung von Kohlendioxyd und ($N_2 + N_2O$) zu Oxalsäure abgebaut. Aus den gefundenen Werten wurde die Bruttogleichung für den Abbau der Chinone aufgestellt. Es konnten auch die Gasmengen, die bei jeder dieser Reaktionsfolgen zu erwarten sind, berechnet werden.

Summary

The anomalous reaction of phenols with nitrous acid could be cleared up to a considerable extent in the case of di- and triphenols. Accordingly, the anomalous gas volume (N_2 and N_2O) can arise through three series of reactions. In the *first* succession of reactions, a nitroso group enters in a position that is *para* to the phenolic hydroxyl group. Through rearrangement, a tautomeric quinone oxime results. The latter reacts with excess nitrous acid, evolving 1 mol of $N_2 + N_2O$ and is transformed to the corresponding *p*-quinone. The *second* series of reactions occurs if the position *ortho* to the phenolic hydroxyl group is nitrosated. The resulting nitroso compound is converted by the excess nitrous acid into the diazonium compound, which then gives off 1 mol of nitrogen. The *third* series of reactions needs to be taken into account in case a *p*-quinone is formed as an intermediate product. This occurs in the reaction series, or, as in the case of hydroquinone, by direct oxidation. The para quinones are degraded by excess nitrous acid with evolution of carbon dioxide and ($N_2 + N_2O$) to yield oxalic acid. The net reaction for the decay of the quinone was set up from the found values. Likewise, the amounts of gas, which could be expected in each of these series of reactions, were calculated.

Résumé

La réaction anormale des phénols sur l'acide nitreux a pu être largement élucidée dans le cas des di et des triphénols. Le dégagement anormal de gaz (N_2 et N_2O) peut être attribué à trois suites de réactions. Lors de la *première* suite de réactions un groupement nitrosé se fixe sur le phénol en position para par rapport au groupement hydroxyle. Par transposition il se forme une quinonoxime. Celle-ci, par réaction avec l'acide nitreux en excès, se transforme en *p*-quinone correspondante avec dégagement simultané d'une molécule de gaz ($N_2 + N_2O$). La *seconde* suite de réactions se produit lorsque le phénol s'est nitrosé en position ortho par rapport à l'hydroxyle. La combinaison nitrosée formée réagit sur l'acide nitreux en excès pour donner naissance à un composé diazonium qui perd ensuite une molécule d'azote. On peut s'attendre à la *troisième* suite de réactions lorsqu'il se forme intermédiairement une *p*-quinone. Cette *p*-quinone se produit au terme de la première suite de réactions ou encore comme dans le cas de l'hydroquinone par oxydation immédiate. Les *p*-quinones réagissent sur l'acide nitreux en excès en se dégradant en acide oxalique avec dégagement d'anhydride carbonique et du mélange gazeux $N_2 + N_2O$. Les résultats trouvés permettent d'établir l'équation brute de dégradation de la quinone. Il est également possible de calculer les quantités de gaz auxquelles on doit s'attendre pour chacune de ces suites de réactions.

Literatur

[1] *H. E. Carter* und *S. R. Dickman*, J. Biol. Chem. **149**, 571 (1943).
[2] *H. Fraenkel-Conrat*, J. Biol. Chem. **148**, 453 (1943).
[3] *G. Kainz* und *F. Schöller*, Z. physiol. Chem. **301**, 259 (1955).
[4] *H. O. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 326 (1924).
[5] *Th. Zincke* und *O. Kegel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1467 (1889).
[6] *S. v. Kostanecki*, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 3133 (1887).
[7] *A. Fitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **8**, 631 (1875).
[8] *G. T. Morgan* und *I. E. Moss*, J. Chem. Soc. London **1922**, 2860.
[9] *E. Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 506 (1897).
[10] *J. M. Tedder*, J. Chem. Soc. London **1957**, 4003.
[11] *G. Kainz* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 337.
[12] *G. Kainz* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 51.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Zur Kenntnis der anomalen Reaktionen bei der Aminostickstoffbestimmung. VI* Die Anomalie des Indols und seiner Derivate

Von

Gerald Kainz und Hans Huber

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Mai 1959)

Bereits *Schmidt*[6] beobachtete bei der Aminostickstoffbestimmung von Tryptophan ein höheres Gasvolumen. Wir[7] haben dann gefunden, daß sehr viele Indolverbindungen mit salpetriger Säure unter Gasentwicklung reagieren. Bei der gaschromatographischen Analyse[8] zeigte sich, daß das entstandene Gas — je nach der untersuchten Verbindung — zu etwa 60 bis 70% aus Stickstoff und zu 30 bis 40% aus Distickstoffoxyd besteht.

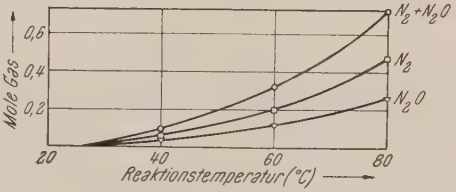


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Reaktion Indol-HNO_2

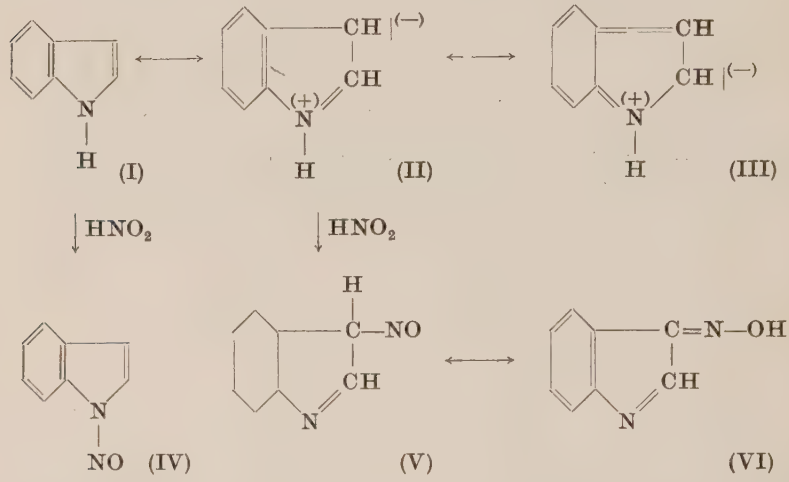
Es schien nun wünschenswert, zu erfahren, warum Indolverbindungen mit salpetriger Säure N_2 und N_2O liefern, wiewohl sie keine primäre Aminogruppe besitzen.

Wir befaßten uns zuerst mit der *Reaktion von Indol.* Um eine Vorstellung über den Ablauf der Reaktion zu erhalten, setzten wir Indol mit konz. Nitritlösung *bei verschiedenen Temperaturen* um und chromatographierten das entstandene Gas. Abb. 1 zeigt, daß die anomale Reaktion nicht allzu leicht vonstatten geht. Die Gasentwicklung setzt bei 30° C ein und liefert bei 80° C 0,47 Mol N_2 und 0,27 Mol N_2O; CO_2 war nicht nachweisbar.

* I: Anomalie der Isonitrosoverbindungen[1]; II: Anomalie der Verbindungen mit NH—CO-Gruppierung[2]; III: Anomalie der Verbindungen mit aktiven Methylengruppen[3]; IV: Anomalie von Glycin[4]; V: Anomalie der Phenole[5].

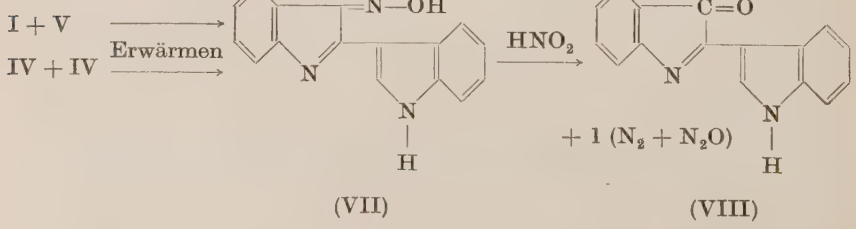
Zur weiteren Klärung haben wir die Reaktionsprodukte, die bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Indol entstehen, näher angesehen.

Wie *Angeli*[9] fand, bilden sich bei der Nitrosierung von Indol verschiedene Nitrosoverbindungen.



Bei Reaktion von I entsteht N-Nitrosoindol (IV); aus der mesomeren Form II des Indols bildet sich 3-Nitrosoindol (V), das mit 3-Isonitrosoindolenin (VI) tautomer ist; aus der mesomeren Form III entsteht 2-Nitrosoindol. Die Substitution in den Stellungen 1 und 3 wird allerdings bevorzugt, da dabei die Resonanz des aromatischen Systems erhalten bleibt *(Noller*[10]*)*.

Schmitz-Dumont[11] beobachtete nun, daß in *essigsaurer* Lösung — *Angeli* arbeitete in alkoholischer Lösung — zusätzlich noch *Polymerisation* eintritt, wobei dimere Nitrosoprodukte entstehen. Neben dem dimeren N-Nitrosoindol konnte er vor allem die *3-Isonitrosoverbindung (VII)* isolieren, die unter der Bezeichnung *Indolrot* bekannt ist. Diese bildet sich durch Polymerisation von 3-Nitrosoindol (V) mit freiem Indol (I). Bei längerem Stehen in wäßriger Lösung oder Erwärmen geht auch das dimere N-Nitrosoindol in Indolrot über *(Seidel*[12]*)*.



Verbindung VII (Indolrot) besitzt eine *Isonitrosogruppe*. Wie wir früher[1] gezeigt haben, werden Isonitrosoverbindungen durch überschüssige salpetrige Säure unter Entwicklung eines Mols ($N_2 + N_2O$) zur entsprechenden Carbonylverbindung abgebaut. Im Falle des Indols war mit Verbindung VIII zu rechnen, die als *Indoxylrot* bezeichnet wird.

Seidel[12] erhielt Indoxylrot neben Indolrot, als er das dimere N-Nitrosoindol mit Eisessig erwärmte. Wie wir heute wissen, spaltet Eisessig vom dimeren N-Nitrosoindol eine Nitrosogruppe ab (vgl. *Huisgen*[13]). Dabei bildet sich unter Umlagerung Indolrot sowie Nitrosylessigsäure. Diese wirkt auf die Isonitrosogruppe von Indolrot ein, wobei unter Gasentwicklung Indoxylrot entsteht.

Im bisherigen Reaktionsverlauf traten 0,5 Mol ($N_2 + N_2O$) auf. Das gefundene Volumen liegt jedoch um 0,2 Mol höher. Somit dürfte Indoxylrot bei höherer Temperatur von salpetriger Säure zerstört werden. Wir beobachteten, daß der rote Niederschlag, der bei 20° C ausfällt, beim Erwärmen verschwindet, wobei die Farbe der Lösung auf Gelbbraun umschlägt.

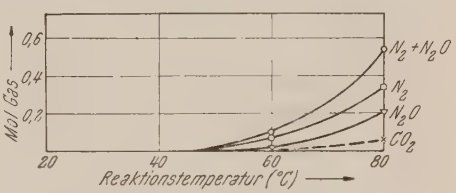


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Reaktion 3-Methylindol-HNO_2

Die *Anomalie von Indol* ist somit auf die *intermediäre Bildung einer Isonitrosoverbindung* zurückzuführen. Ein Vergleich mit aliphatischen Isonitrosoverbindungen zeigt, daß die Isonitrosoverbindung des Indols (Indolrot) wesentlich langsamer reagiert. Zum Teil mag dies darauf zurückzuführen sein, daß Indolrot schwer löslich ist und ausfällt. Zum Teil entsteht auch das dimere N-Nitrosoindol, das sich nur langsam zu Indolrot umlagert. Zu erwähnen ist weiters, daß das Verhältnis von N_2 zu N_2O bei Indolrot mehr zugunsten von N_2 verschoben ist. Dasselbe haben wir auch bei aromatischen Isonitrosoverbindungen[5] beobachtet.

Als nächste Verbindung untersuchten wir *3-Methylindol*. Nach Abb. 2 ist das Ausmaß der Anomalie geringer als bei Indol: bei 80° C wurden 0,35 Mol N_2, 0,21 Mol N_2O und 0,06 Mol CO_2 erhalten. Die Gasentwicklung setzte erst bei 50° C ein, also um 20° C höher als bei Indol. Zweifellos ist auch hier eine Nitrosierung anzunehmen, doch erfolgt diese in Stellung 2 zum Indolstickstoff nur schwierig.

Abschließend haben wir uns mit *3-Indolylessigsäure* befaßt, bei der wir seinerzeit ein besonders hohes anomales Gasvolumen gefunden haben (vgl. [14]). Nach Abb. 3 bilden sich bei 80° C 0,98 Mol N_2, 0,75 Mol N_2O und 1,55 Mole CO_2. Diese Werte weichen stark von den anderen Indolen ab. Die hohe CO_2-Menge weist allerdings darauf hin, daß noch eine

weitere anomale Reaktionsfolge mitbeteiligt ist, die CO_2, N_2 und N_2O liefert. Wir nehmen an, daß die *Seitenkette abgebaut* wird.

Folgender Reaktionsablauf scheint wahrscheinlich: Zunächst erfolgt eine Nitrosierung des Indolkerns in Stellung 3. Hierdurch wird die benachbarte CH_2-Gruppe aktiviert und durch salpetrige Säure in eine Isonitrosogruppe übergeführt. Beim Abbau dieser Gruppe entsteht ein Mol ($N_2 + N_2O$) sowie eine Carbonylgruppe. Die benachbarte Carboxylgruppe spaltet nun CO_2 ab, wodurch Nitrosoindolylaldehyd entsteht. Dieser Aldehyd wird, wie wir auch in anderen Fällen[3] beobachten konnten, leicht zur Carbonsäure (Nitrosoindolylcarbonsäure) oxydiert. Diese spaltet erneut CO_2 ab und geht in Nitrosoindol über, das dann wie oben weiterreagiert. Die gefundenen Gasmengen stehen mit dieser Annahme durchaus im Einklang.

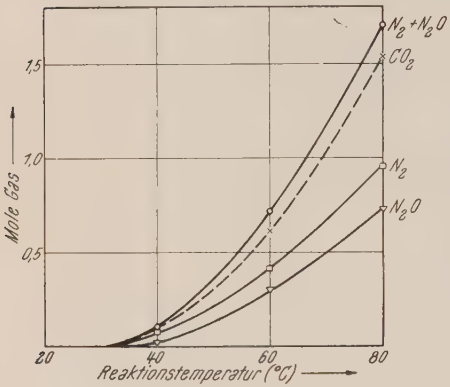


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Reaktion 3-Indolylessigsäure-HNO_2

Experimenteller Teil

Die in den Abb. 1 bis 3 wiedergegebenen Werte wurden mit einer Apparatur und nach einer Arbeitsweise erhalten, die in einer früheren Arbeit[1] von uns ausführlich beschrieben wurden.

Zusammenfassung

Es wurde untersucht, warum Indol und viele seiner Derivate bei der Aminostickstoffbestimmung ein Gasvolumen liefern, obwohl sie keine primäre Aminogruppe besitzen. An Hand von präparativen Befunden wird gezeigt, daß die anomale Reaktion bei Indol in folgender Weise abläuft: Bei Einwirkung von salpetriger Säure bildet sich 3-Nitrosoindol, das sich mit freiem Indol zu Indolrot polymerisiert. Gleichzeitig lagert sich die Nitrosogruppe zur Isonitrosogruppe um. Diese reagiert nun mit überschüssiger salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickstoff und Distickstoffoxyd. Ist die Stellung 2 und 3 besetzt, so bleibt die anomale Gasentwicklung aus, da sich keine Isonitrosoverbindung bilden kann. Es wurde auch das Verhalten von 3-Methylindol und 3-Indolylessigsäure untersucht und die anomale Reaktion erörtert.

Summary

A study was made to learn why indole and many of its derivatives deliver a gas volume during the determination of the amino nitrogen, even though they contain no primary amino group. On the basis of preparative findings, it was shown that in the case of indole the anomalous reaction proceeds in the following fashion. When the nitrous acid reacts, 3-nitrosoindole is

formed, which then polymerizes with free indole to indole red. At the same time, the nitroso group rearranges into the isonitroso group. The latter reacts with excess nitrous acid with evolution of nitric oxide and nitrogen dioxide. If positions 2 and 3 are occupied, there is no anomalous generation of gas, because no isonitroso compound can form. The behavior of 3-methylindole and 3-indylacetic acid was also studied and the anomalous reaction noted.

Résumé

Les auteurs ont recherché pourquoi l'indol et nombre de ses dérivés donnent lieu à un dégagement gazeux lors de la détermination de l'azote aminé bien qu'ils ne contiennent aucun groupement aminé primaire. Des constatations effectuées au cours de travaux de chimie préparative ont montré que la réaction anormale de l'indol a le cours suivant: lors de l'action de l'acide nitreux il se forme du nitroso-3 indol qui en présence d'indol libre se polymérise en rouge d'indol. Simultanément le groupement nitrosé se transpose en groupement isonitrosé. Ce dernier réagit alors avec l'acide nitreux en excès en donnant lieu à un dégagement d'azote et de protoxyde d'azote. Si les positions 2 et 3 sont occupées il ne se produit pas de dégagement gazeux anormal car la combinaison isonitrosée ne peut se former. Les auteurs ont également examiné le comportement du méthyl-3 indol et de l'acide indoyl-3 acétique et discuté leurs réactions anormales.

Literatur

[1] *G. Kainz* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 337.
[2] *G. Kainz* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 563.
[3] *G. Kainz*, *F. Kasler* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 875.
[4] *G. Kainz*, *F. Kasler* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 882.
[5] *G. Kainz* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 891.
[6] *C. L. A. Schmidt*, J. Biol. Chem. **82**, 587 (1929).
[7] *G. Kainz* und *F. Schöller*, Naturwiss. **42**, 209 (1955).
[8] *G. Kainz* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 51.
[9] *A. Angeli* und *M. Spica*, Gazz. chim. ital. **29**, I, 503 (1899); *M. Spica* und *F. Angelico*, Gazz. chim. ital. **29**, II, 51 (1899).
[10] *C. R. Noller*, Chemistry of Organic Compounds. Philadelphia und London: W. B. Saunders Comp. 1955. S. 584.
[11] *O. Schmitz-Dumont*, *K. Hamann* und *K. H. Geller*, Ann. Chem. **504**, 1 (1933).
[12] *P. Seidel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 797 (1944).
[13] *R. Huisgen* und *J. Reinertsdorfer*, Ann. Chem. **575**, 178 (1951).
[14] *G. Kainz* und *F. Schöller*, Z. physiol. Chem. **301**, 261 (1955).

Aus dem Hauptlaboratorium der Österreichischen Stickstoffwerke A. G./Linz

Beitrag zur Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd in wasserstoff- und methanhaltigen Gasen

Von

J. Sverak

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 26. Mai 1959)

Unter den vielen bekannten Methoden zur Kohlenoxydbestimmung in Gasen* gilt noch immer die klassische Verbrennungsmethode über Kupferoxyd zu Kohlendioxyd mit dessen nachfolgender gravimetrischer oder titrimetrischer Bestimmung als eine der genauesten. In der ursprünglichen Form mit gravimetrischer CO_2-Bestimmung (Gewichtszunahme der Natronkalkröhrchen) ist diese Methode sehr zeitraubend, außerdem wird bei wasserstoffhaltigen Gasen das Kupferoxyd rasch verbraucht und muß immer wieder regeneriert werden.

Eigene Versuche haben gezeigt, daß die Verbrennung einer Gasprobe mit Sauerstoff als Reaktions- und Trägergas über Kupferoxyd bei 285° selbst bei sehr viel Wasserstoff und Methan enthaltenden Gasproben rasch durchführbar ist. Die CO_2-Bestimmung führten wir nach Absorption in Oelsen'scher** Absorptionslösung potentiometrisch nach *J. Fischer* und *W. Schmidt*[3] durch. Durch diese Arbeitsweise läßt sich eine Bestimmung innerhalb von 20 bis 30 Minuten ausführen. Wir konnten zeigen, daß der bei Verbrennung wasserstoffhaltiger Gase entstehende Wasserdampf nicht stört und gleichzeitig vorhandenes Methan nicht mitverbrannt wird. Da Sauerstoff stets im Überschuß vorhanden ist, erfolgt die Regenerierung des Kupferoxyds, das hier als heterogener Katalysator wirken dürfte, laufend. Da bei der potentiometrischen Titration ein bestimmter p_H-Wert (9,9) durch Zugabe von Barytlösung gehalten wird, ist eine vollautomatische Titration möglich.

* Siehe z. B. die Übersicht im Rahmen der „Review of Fundamental Developments in Analysis" von *A. Hobbs*[1].

** *W. Oelsen, G. Graue* und *H. Haase*[2] verwenden für die Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte im Stahl eine verdünnte; Äthanol und Wasserstoffperoxyd enthaltende Barytlauge.

Experimenteller Teil

Apparatur

Abb. 1*a* zeigt das Schema der von uns verwendeten Apparatur. Der Sauerstoff wird einer Stahlflasche *A* entnommen, zur Reinigung* über Kupferoxyd geleitet, das sich in einem elektrisch auf etwa 700° C erhitzten Quarzrohr *B* befindet, gelangt danach über eine Tauchung *C* in zwei mit etwa 50%iger Kalilauge beschickte Waschflaschen D_1, D_2.

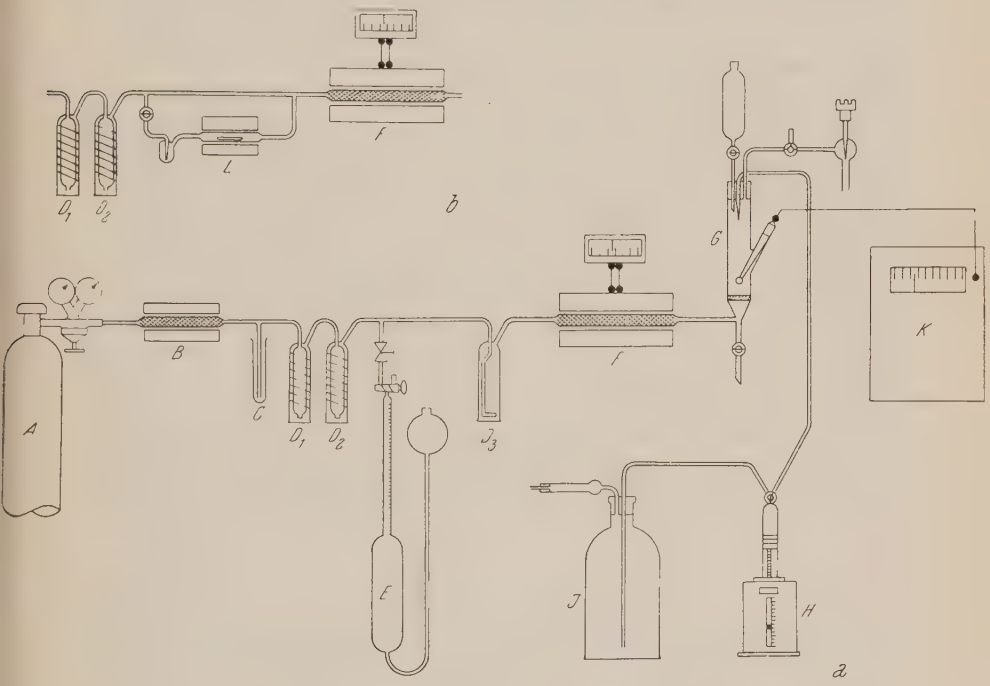


Abb. 1

Beim Austritt aus der letzten Waschflasche wird die zu untersuchende Gasprobe in das vorgereinigte Trägergas langsam eingebracht. Die Gasprobe (100 ml) haben wir meist mittels eines Nitrometers *E* gezogen und daraus in den Trägergasstrom eingeführt, wobei das Tempo der Einbringung (etwa 10 ml/min) mittels eines Schraubenquetschhahnes bequem reguliert werden konnte. Die so mit Sauerstoff stark verdünnte Gasprobe wird nun zur Entfernung der eventuell vorhandenen sauren

* Wird der Sauerstoff nicht so gereinigt, dann muß bei der CO-Bestimmung ein „Blindwert" in Rechnung gestellt werden, das ist im Durchschnitt bei Durchgang von etwa 1 l Sauerstoff rund 0,1 ml 0,1-n $Ba(OH)_2$-Lösung.

Gaskomponenten, wie H_2S und CO_2, durch eine mit etwa 50%iger Kalilauge beschickte Gaswaschflasche D_3 mit Fritte geleitet und gelangt dann in das Verbrennungsrohr *F*. Dieses ist aus Quarz gefertigt (Länge 300 mm, Durchmesser 30 mm) und mit gekörntem Kupferoxyd gefüllt, an beiden Enden zu einer Olive verjüngt und wird elektrisch geheizt; die Ofentemperatur beträgt $285° \pm 5°$ C. Das verbrannte Gasgemisch wird nun in ein röhrenförmiges Absorptionsgefäß *G* mit Oelsen'scher Absorptionslauge geleitet. Dieses Gefäß ist demjenigen von *J. Fischer* und *W. Schmidt*[3] sehr ähnlich und zur Verteilung und Bildung feiner Gasbläschen mit einer G 3-Fritte* versehen; ein seitlicher Ansatz mit Schliff dient zur Aufnahme einer kombinierten Glaselektrode. Die Entleerung des Absorptionsgefäßes ist durch einen unterhalb der Fritte, an der Verjüngung des Gefäßes angebrachten Glashahn möglich. Am oberen Ende ist das Absorptionsgefäß mit einem Schliff versehen, die Gegenkappe mit Schliff trägt einen Tropftrichter für die Einbringung der Reagenzien, einen Schliff zur Halterung der Bürettenspitze einer Metrohm-Kolbenbürette *H* und ein T-Stück mit Dreiweghahn, dessen ein Schenkel mit der Wasserstrahlpumpe verbunden ist; der zweite Schenkel trägt ein kurzes Schlauchstück, mit dem die Saugleistung eingestellt werden kann. Mit Hilfe dieser Anordnung kann die Apparatur mit kleinem Über- bzw. Unterdruck gefahren werden. Die Kolbenbürette *H* steht wie üblich mit einer gegen CO_2-Zutritt durch ein Natronkalkrohr geschützten Vorratsflasche *J* in Verbindung.

Die Potentialmessungen haben wir mit dem Potentiometer E 187 der Firma Metrohm (*K*) mit einer Einstabglaselektrode ausgeführt.

Absorptionslösung

Für die Absorption des Kohlendioxyds werden 100 ml einer Absorptionslösung nach *Oelsen*[2] (das sind 5 ml Äthanol, 0,6 ml Perhydrol und 10 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ mit dest. Wasser auf 1 l aufgefüllt) vorgelegt.

Titrierlösung und Titerstellung

Als Titrierlösung haben wir etwa 0,1-n Barytlauge verwendet. Der Wirkungswert der Lösung wurde mittels Oxalsäure festgestellt. Dazu wurde die Absorptionslösung mit Barytlauge auf einen p_H-Wert von 9,9 eingestellt und danach, während des Durchleitens von gereinigtem Sauerstoff, durch den Tropftrichter eine bekannte Menge in Wasser gelöster Oxalsäure eingebracht. Gleichzeitig — also während der Zugabe der Oxalsäurelösung — wird der p_H-Wert der Lösung durch gemessene

* Für die Herstellung des Absorptionsgefäßes wurde in unserer Glasbläserei ein Filterrohr für Säulenchromatographie, Schott & Gen., Mainz, mit einem Plattendurchmesser von 400 mm verwendet.

Zugabe von Barytlauge ständig auf 9,9 gehalten. Aus dem Barytlaugeverbrauch und der Säureeinwaage wurde wie üblich der Titer der Lösung bestimmt; 1 ml 0,1-n $Ba(OH)_2$-Lösung entspricht 1,4 mg CO bzw. 2,2 mg CO_2.

Prüfung der relativen Übereinstimmung der gefundenen Werte

Aus zeitlichen und apparativen Gründen haben wir auf die Herstellung nur Wasserstoff und Kohlenoxyd enthaltender, definierter Gasmischungen verzichtet* und die Testung des Verfahrens durch thermische Zersetzung eingewogener Mengen Oxalsäure vorgenommen.

Die in Abb. 1*a* gezeigte Anordnung wurde zu diesem Zweck in der Weise abgeändert, daß die Waschflasche D_2 unmittelbar mit dem Verbrennungsrohr F verbunden und im Nebenschluß zu dieser Verbindung ein Quarzrohr L geschaltet wurde (Abb. 1*b*). Darin gelangt die in ein Verbrennungsschiffchen eingewogene Oxalsäure zur Zersetzung. So ist es möglich, das hierbei entstehende Kohlenmonoxyd dem Sauerstoff im gewünschten Tempo zuzumischen.

Die Angaben der Tabelle 1 zeigen die gute Übereinstimmung der aus dem Oxalsäuregewicht berechneten und der nach Verbrennung gefundenen Kohlendioxydmengen.

Tabelle 1

Einwaage in g $(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$	ml CO_2 berechnet	ml CO_2 gefunden	Δ rel. %
0,0129	4,55	4,49	— 1,5
0,0237	8,36	8,26	— 1,2
0,0265	9,35	9,40	+ 0,5

Um die Reproduzierbarkeit des Bestimmungsverfahrens zu prüfen, haben wir uns eine Gasmischung von etwa 30 Vol.-% Kohlenmonoxyd und Wasserstoff durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ameisensäure unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserstoff in einer vorher mit Wasserstoffgas gespülten Gasentwicklungsapparatur hergestellt.

In Tabelle 2 sind die für dieses Testgas ermittelten Werte, die Ergebnisse für eine Reihe daraus durch Verdünnen mit Wasserstoff hergestellter Mischungen sowie schließlich die bei der Analyse einer Betriebsgasprobe mit höherem Kohlenoxydgehalt erhaltenen Resultate angeführt. Zur Analyse wurden jeweils 100 ml Gas angewendet.

* Über die apparative Einrichtung zur genauen Dosierung und Verdünnung vorgegebener Kohlenoxydmengen haben z. B. *H. Moureu, P. Chovin, L. Truffert* und *J. Lebbe*[5] berichtet und diese Arbeit mit Schwankungen im CO-Gehalt von Eichproben gleicher oder verschiedener Herkunft um ± 10% begründet.

Tabelle 2

Gas	% CO gefunden	Mittelwert	Maximale Abweichung vom Mittelwert	
			% abs.	% rel.
Testgas	33,55			
	33,30			
	34,15	33,66	0,49	~ 1,5
Mischung 1	8,12			
	7,96			
	7,95			
	7,88			
	7,99	7,98	0,14	~ 1,5
Mischung 2	2,45			
	2,37			
	2,39	2,40	0,05	~ 2
Mischung 3	3,14			
	3,13			
	3,17	3,15	0,02	~ 1
Mischung 4	1,09			
	1,03			
	1,05	1,06	0,03	~ 3
Mischung 5	0,67			
	0,67			
	0,67	0,67	0,0	0,0
Mischung 6	0,30			
	0,29			
	0,30	0,30	0,01	~ 3
Betriebsgas	70,35			
	70,60			
	71,00	70,65	0,35	~ 0,5

Einfluß gleichzeitig vorhandenen Methans

Wie wir an Gasproben von reinem Methan nachweisen konnten, tritt bei der Ofentemperatur von 285° C keine Verbrennung von Methan an Kupferoxyd in Gegenwart überschüssigen Sauerstoffs ein. Auch bei Gasproben mit 20 bzw. 50 Vol.-% Methan und 80 bzw. 50 Vol.-% Wasserstoff erfolgte keine Verbrennung von Methan. Gaschromatographische Analysen von Kohlenmonoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasproben mit und ohne Methan bestätigten diesen Befund. Die gaschromatographisch ermittelten Werte für den Kohlenmonoxydgehalt stimmten mit denen durch Verbrennung ermittelten im Durchschnitt innerhalb 5 Rel.-% überein. Für die gaschromatographische Analyse benützten wir die von *J. Sverak* und *P. L. Reiser*[4] beschriebene Anordnung mit einer Aktiv-

kohlekolonne (Länge 2000 mm, Durchmesser 6 mm), bei einer Temperatur von 20° C, mit Wasserstoff als Trägergas und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 Nml/sek.

Ausführung der Bestimmung

Die zu untersuchende Gasprobe (100 ml) wird, wie bereits beschrieben, langsam in den Trägergasstrom eingebracht, in der Gaswaschflasche D_3 werden mit Kalilauge die eventuell gleichzeitig vorhandenen sauren Gasbestandteile (CO_2, H_2S) entfernt; die Probe gelangt dann in das mit Sauerstoff gespülte, angeheizte Verbrennungsrohr *F*. Das dort entstandene Kohlendioxyd sowie der aus Wasserstoff entstandene Wasserdampf gelangen in die Absorptionslösung im Vorlagegefäß, die mit Barytlauge auf p_H 9,9 eingestellt ist. Durch Zugabe von Barytlauge aus der Kolbenbürette wird, wie bereits bei der Titerstellung beschrieben, der p_H-Wert von 9,9 dauernd konstant gehalten.

Die Einbringung der wasserstoffhaltigen Gasprobe in den Sauerstoff, dessen Strömungsgeschwindigkeit etwa 2 l pro Stunde beträgt, erfolgt langsam (etwa 10 ml/min), um eine quantitative Verbrennung zu erreichen und um auch vorsichtshalber unterhalb der Explosionsgrenze des Sauerstoff-Wasserstoff-Gemisches zu bleiben, wenn auch die niedrigste Zündtemperatur für Wasserstoff mit Sauerstoff von 450° C* in der Apparatur ohnedies nirgends erreicht wird.

Es ist vorteilhaft, sich zuerst durch eine orientierende Verbrennung über den Kohlenoxydgehalt des Gases ungefähr zu informieren, um dann bei der tatsächlichen Bestimmung die Verbrennung so leiten zu können, daß die Einhaltung des p_H-Wertes keine Schwierigkeiten bereitet. Außerdem kann man nach der orientierenden Bestimmung bereits von vornherein etwa $^2/_3$ des zu erwartenden Verbrauches an Barytlauge im Absorptionsgefäß vorlegen und bei der gegen Ende der Verbrennung langsameren Änderung des Potentials bequemer durch Barytlaugezugabe den p_H-Wert 9,9 halten. Der Einsatz eines automatischen Titrators wäre hier vorteilhaft. Das Ende der Bestimmung ist dann erreicht, wenn keine Potentialänderung mehr auftritt. Eine Bestimmung erfordert etwa 20 bis 30 Minuten, also einen Bruchteil des Zeitaufwandes für die CO_2-Bestimmung durch Wägung der Absorptionsröhrchen; außerdem ist die Feststellung des Endpunktes der Verbrennung ein wesentlicher Vorteil der potentiometrischen Bestimmungsmethode.

Ergebnisse

Mit der beschriebenen Anordnung können bei Einsatz von 100 ml Gas noch 0,03% Kohlenmonoxyd erfaßt werden; bei Verwendung einer

* *J. D'Ans* und *E. Lax*: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer-Verlag. 1943.

Platin-Kalomelelektrode müßte es möglich sein, noch wesentlich geringere Mengen Kohlenoxyd zu erfassen*.

Bei Testmischungen wurden Abweichungen von ± 0,5 bis 1,5 Rel.-% erhalten. Die relative Übereinstimmung bei verschiedenen Gasmischungen (Tabelle 2) innerhalb der Parallelbestimmungen beträgt zirka 1 bis 2%; die Abweichungen vom Mittelwert sind auch bei kleinen CO-Gehalten (unter 1%) nicht über 3 Rel.-%, so daß Gehalte von 0,03% CO noch erfaßbar sind.

Herrn Doz. Dr. *W. Leithe* danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und der Österreichische Stickstoffwerke A. G. für die Erlaubnis zur Veröffentlichung. Mein Dank gilt außerdem meinen Mitarbeitern *H. Topf* und *B. Landl* für ihre Sorgfalt bei der praktischen Durchführung der Untersuchungen.

Zusammenfassung

Es wird eine Bestimmungsmethode für Kohlenmonoxyd beschrieben, die auf der Verbrennung zu Kohlendioxyd und dessen potentiometrischer Titration beruht. Die Gasprobe wird in einen Sauerstoffgasstrom eingebracht und über Kupferoxyd verbrannt. Der Sauerstoff dient sowohl als Reaktions- wie auch als Trägergas. Das Kupferoxyd, das nur mehr als heterogener Katalysator wirkt, wird dabei ständig regeneriert, so daß auch sehr viel Wasserstoff enthaltende Gase laufend analysiert werden können. Bei Einhaltung einer Ofentemperatur von 285° ± 5° C wird gleichzeitig in der Gasprobe vorhandenes Methan nicht verbrannt. Der Zeitbedarf je Bestimmung beträgt 20 bis 30 Minuten. Das Ende der Verbrennung ist potentiometrisch leicht feststellbar. Die potentiometrische Titration ließe sich gut automatisieren.

Summary

A method is described for determining carbon monoxide, which is based on combustion to carbon dioxide and potentiometric titration of the latter. The sample of gas is brought into a stream of oxygen and burned over copper oxide. The oxygen serves both as a reactant as well as carrier gas. The copper oxide, which acts rather as heterogeneous catalyst, is constantly regenerated so that gases containing even large amounts of hydrogen can be continuously analyzed. If a furnace temperature of 285 ± 5° C is maintained, any methane also present in the sample will not be burned. Each determination requires 20 to 30 minutes. The close of the combustion is readily determined potentiometrically and the potentiometric titration can be automated very well.

---

* *J. Fischer* und *W. Schmidt*[3] führen ihre Titerstellungen von 0,01-n Laugen mit der Platin-Kalomelelektrode auf ± 1% durch.

Résumé

Description d'une méthode de dosage de l'oxyde de carbone fondée sur sa transformation en anhydride carbonique par combustion et le titrage potentiométrique de ce dernier. La prise d'essai gazeuse est introduite dans un courant d'oxygène et brûlée sur oxyde de cuivre. L'oxygène sert à la fois de gaz comburant et vecteur. L'oxyde de cuivre qui agit surtout comme catalyseur hétérogène est constamment régénéré de sorte qu'il est possible d'analyser couramment des gaz à haute teneur en hydrogène. En maintenant la température du four à 285° ± 5° C, le méthane présent dans l'échantillon gazeux n'est pas brûlé. Le temps nécessaire à chaque dosage est de 20 à 30 minutes. La fin de la combustion peut être établie facilement par potentiométrie. Le titrage potentiométrique est susceptible d'être aisément rendu automatique.

Literatur

[1] *A. P. Hobbs*, Analyt. Chemistry **30**, 778 (1958).

[2] *W. Oelsen, G. Graue* und *H. Haase*, Arch. Eisenhüttenwes. **22**, 225 (1951); Angew. Chem. **63**, 557 (1951).

[3] *J. Fischer* und *W. Schmidt*, Erzmetall **8**, 529 (1955).

[4] *J. Sverak* und *P. L. Reiser*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 160.

[5] *H. Moureu, P. Chovin, L. Truffert* und *J. Lebbe*, Bull. soc. chim. France **1957**, 1155.

Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Freien Universität Berlin

Mikropipetten (0,4 bis 10 µl) aus Polyäthylen

Von

H. Mattenheimer und **K. Borner**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Mai 1959)

Von den in der Literatur beschriebenen Mikropipetten (s. Übersicht bei *Glick*[1]) haben sich die Konstriktionspipetten[2] am besten bewährt. Wir fertigen uns diese Pipetten seit Jahren selbst und haben die allerbesten Erfahrungen gemacht. Die Herstellung ist leicht zu erlernen, nur die Einstellung auf ein bestimmtes Volumen bereitet, vor allem bei Pipetten unter 10 µl, gewisse Schwierigkeiten, doch kann bei einiger Übung eine Genauigkeit unter 1% erreicht werden. Wie zu erwarten, nimmt die Streuung bei Pipetten mit Volumina unter 20 µl erheblich zu. Wir haben nun festgestellt, daß die Streuung von Pipetten mit Volumina unter 10 µl, die wir neuerdings aus Polyäthylen herstellen, wesentlich kleiner ist als bei entsprechenden Konstriktionspipetten aus Glas. Polyäthylenpipetten mit bestimmten Volumina lassen sich sehr rasch und leicht herstellen.

Herstellung und Handhabung

Der von uns entwickelte Pipettentyp besteht aus einem aus Glasrohr gefertigten Halter und der eigentlichen Pipette aus Polyäthylenschlauch. Die 8 bis 10 cm langen Rohre aus Normalglas haben eine lichte Weite von 1,8 bis 1,9 mm und einen äußeren Durchmesser von 2,9 bis 3,1 mm. Der innere Durchmesser des Polyäthylenschlauches beträgt etwa 0,5 mm, der äußere etwa 1 mm.

Polyäthylen läßt sich leicht bearbeiten. Die beste Formtemperatur wird mit 40 bis 70° C angegeben, der Schmelzpunkt liegt bei 115° C[3]. Zur Herstellung der Pipetten wird ein Stück Polyäthylenschlauch in der Mitte hoch über einer kleinen Flamme erhitzt. Sobald die Masse genügend weich geworden ist, wird vorsichtig ausgezogen was bei einiger Übung leicht gelingt, ohne daß der Schlauch zerreißt. Man hält die

Spannung, bis die Masse erkaltet ist. Plötzliche Abkühlung durch Wasser sollte bei der Pipettenherstellung vermieden werden, da durch allmähliche Rekristallisation Nachschrumpfung eintreten kann[3], wodurch sich das Pipettenvolumen mit der Zeit verändern würde.

Nun wird der ausgezogene Teil mit einer Rasierklinge so auseinandergeschnitten, daß an dem zur Pipette bestimmten Ende des Schlauches eine zirka 1 bis 1,5 cm lange Spitze verbleibt (Durchmesser der Spitzenöffnung $\sim 0{,}1$ mm). Aus dem inneren Durchmesser des Schlauches und dem angestrebten Volumen berechnet man etwas reichlich die notwendige Länge und schneidet den Schlauch in entsprechender Entfernung von der Spitze ab. Die Pipette wird dann im Halter befestigt (s. unten). Das Volumen wird kolorimetrisch bestimmt (s. Eichung) und kann jetzt durch Abschneiden dünnster Scheibchen mit einer Rasierklinge vom nicht ausgezogenen Ende sehr einfach und äußerst genau eingestellt werden.

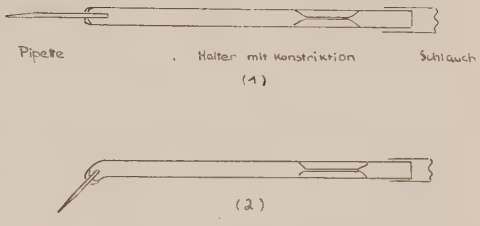


Abb. 1. Polyäthylenpipetten

Zur Herstellung des Pipettenhalters läßt man ein Ende eines Glasrohres in der Flamme so weit zusammenfallen, daß die Pipette eben noch eingeschoben werden kann. Sie soll wenigstens 2 bis 3 mm frei in den Glashalter hineinragen. Um die Pipette mit einem Mundschlauch langsam füllen und entleeren zu können, wird der Halter im Abstand von 3 bis 4 cm von der Pipette kapillar verengt, um den Luftströmungswiderstand zu vergrößern. Unter Drehen läßt man das Glas in einer kleinen, heißen Flamme langsam zusammenfallen. Die Konstriktion kann 5 bis 10 mm lang werden. Länge und Durchmesser der Konstriktion soll so bemessen sein, daß beim Eintauchen der Polyäthylenspitze in Wasser unter leichtem Überdruck die Luft nur langsam perlt. Bei einiger Übung wird man das richtige Größenverhältnis bald herausfinden. Die fertige Pipette ist in Abb. 1 dargestellt. Neben einem graden Modell *(1)* verwenden wir auch eines mit abgewinkeltem Halter *(2)*. Der äußere Durchmesser der Halter ist so gewählt, daß man den Pipetteninhalt noch bequem im unteren Abschnitt von Mikroteströhrchen (4,5 × 30 mm) an die Wand setzen kann. Für Pipetten unter 1 μl verwenden wir Polyäthylenkapillaren mit lichter Weite von 0,1 bis 0,15 mm, die durch Ausziehen der Schläuche gewonnen werden.

Die Pipetten werden mit einem Mundschlauch oder automatisch[1] bedient. Infolge der Kapillaritätswirkung gelingt es ohne Schwierigkeit, die Polyäthylenpipetten gleichmäßig bis zum oberen Rand zu füllen. Sie lassen sich quantitativ ausblasen.

Zur Reinigung der Pipetten hat sich eine Lösung von Sulfonseife (z. B. Pril) und Imi (Henckelwerke, Düsseldorf; enthält Soda und Trinatriumphosphat) im Verhältnis zirka 1 : 1 bestens bewährt. Die Pipetten werden mit Wasser gründlich nachgespült und mit Alkohol getrocknet. Die Reinigung ist unbedingt vor der Eichung der Pipetten vorzunehmen.

Eichung

Wir eichen unsere Mikropipetten gravimetrisch mit Wasser oder kolorimetrisch mit p-Nitrophenol.

Eichung mit p-Nitrophenol: 278,22 mg = 2 mMol umkristallisiertes p-Nitrophenol (Merck) wird unter leichtem Erwärmen auf 200 ml 0,1-n NaOH gelöst. 1 ml (10 μMol p-Nitrophenol) auf 250 ml mit 1-n NaOH aufgefüllt ergibt bei 1 cm Schichtdicke bei 400 nm im Spektralphotometer $E = 0{,}730$ und im Photometer Eppendorf mit Filter 405 nm $E = 0{,}760$. Nach *Lowry*[4], der seine Mikropipetten ebenfalls mit p-Nitrophenol eicht, soll die Lösung nicht haltbar sein. Wir arbeiteten 2 Monate mit der einmal hergestellten Lösung, die bei Zimmertemperatur in einer Polyäthylenflasche aufgehoben wurde, und stellten keinerlei Veränderungen fest. Die Verdünnung für die Pipetteneichung soll zwischen 1 : 500 und 1 : 250 liegen, um im Photometer immer mit annähernd gleicher Genauigkeit ablesen zu können. Wir gehen so vor, daß wir das Pipettenvolumen aus einer vorgelegten Menge 1-n NaOH mit der mit NaOH vorgespülten Pipette herauspipettieren und durch p-Nitrophenollösung ersetzen. Gemessen wird bei 1 cm Schichtdicke. Bei kleinen Volumina müssen Mikroküvetten mit zirka 400 μl Fassungsvermögen verwendet werden, die jedoch eine Zusatzeinrichtung für die Photometer notwendig machen.

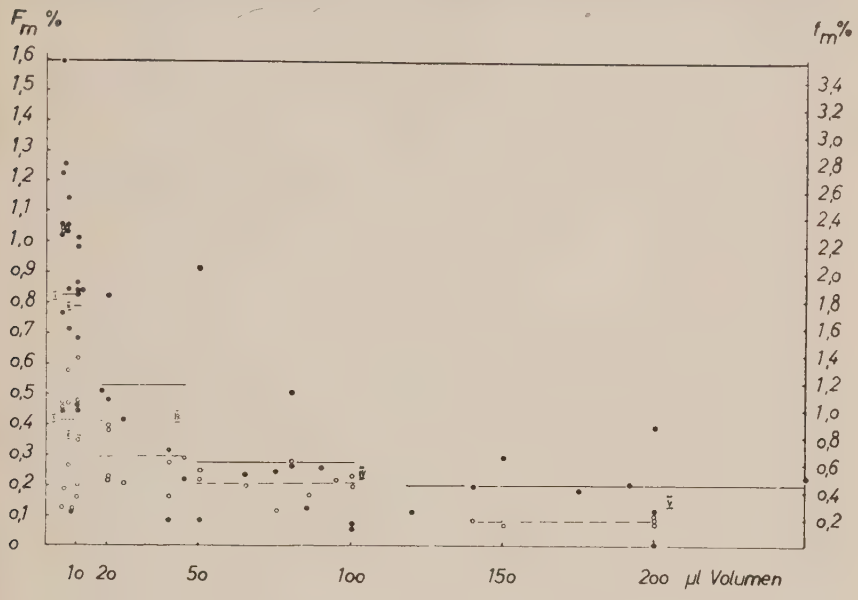
Wir haben für alle unsere Konstriktions- und Polyäthylenpipetten die Genauigkeit (mittlerer Fehler des Mittelwertes $F_m = \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{n(n-1)}}$, angegeben in Prozent des Mittelwertes) und die Streuung (mittlerer Fehler der Einzelmessung $f_m = \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{n-1}}$, angegeben in Prozent des Mittelwertes) bestimmt. In Abb. 2*a* und *b* sind F_m (%) und f_m (%) aus jeweils fünf Messungen gegen die Mittelwerte der Pipettenvolumina aufgetragen. Die Punkte geben die Ergebnisse der gravimetrischen, die Kreise die Ergebnisse der kolorimetrischen Eichung wieder.

Folgendes läßt sich aus den Abbildungen entnehmen:

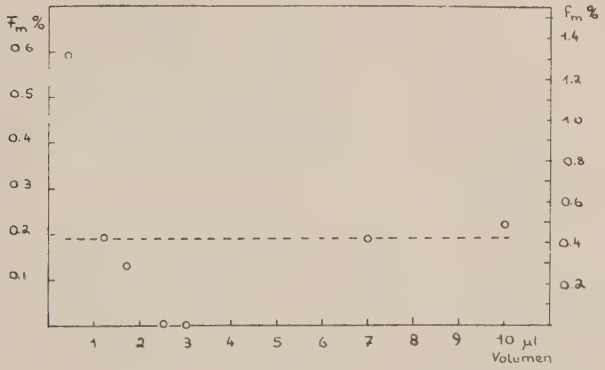
1. F_m und f_m nehmen erwartungsgemäß für Konstriktionspipetten mit abnehmendem Volumen zu, wobei der Anstieg von etwa 30 μl an steil verläuft.

2. Die gravimetrisch ermittelten Werte liegen bei Verwendung einer Analysenwaage mit einer Ablesegenauigkeit von 0,1 mg höher als die

kolorimetrisch bestimmten. Die Genauigkeit der gravimetrischen Bestimmung ließe sich natürlich mit einer empfindlicheren Waage verbessern.



a)



b)

Abb. 2. Graphische Darstellung der Eichergebnisse
a) Konstriktionspipetten, b) Polyäthylenpipetten

3. Die Pipetten lassen sich in fünf Gruppen (I bis V) mit annähernd gleicher Genauigkeit und Streuung zusammenfassen. Eine besondere Gruppe stellen die Polyäthylenpipetten dar. Die horizontalen Linien in Abb. 2 (ausgezogen gravimetrisch, durchbrochen kolorimetrisch er-

mittelte Werte) geben den Mittelwert für alle Pipetten der betreffenden Gruppe an. Zur Gruppe V (gravim.) gehört noch ein in der Mittelwertsberechnung berücksichtigter, aber nicht eingezeichneter Wert einer 350-μl-Pipette.

Die Mittelwerte der Gruppen (kolorim.) sind in der folgenden Tabelle nochmals zusammengestellt:

Gruppe	Volumen (μl)	f_m (%)	F_m (%)
I	9	0,92	0,41
II	9—11	0,81	0,36
III	18—45	0,63	0,28
IV	50—100	0,45	0,20
V	140—200	0,18	0,08
Polyäthylen	0,4—10	0,43	0,19

Die Polyäthylenpipetten mit Volumina von 0,4 bis 10 μl erreichen danach im Durchschnitt Genauigkeit und Streuung von Konstriktionspipetten mit 50 bis 100 μl. Der Vorteil der Polyäthylenpipetten liegt ferner darin, daß sie wesentlich einfacher als Konstriktionspipetten auf ein gewünschtes Volumen eingestellt werden können. Konstriktionspipetten sind dagegen in ihrer Bedienung einfacher. Bei Volumina unter 10 μl wird aber das Verhältnis von Volumen zur inneren Pipettenoberfläche so ungünstig, daß die Streuung wegen des anhaftenden Flüssigkeitsfilmes zunimmt. Da Polyäthylen absolut hydrophob ist, bleibt kein Flüssigkeitsfilm zurück und die Streuung wird geringer.

Andere Kunststoffe, wie Polyvinylchlorid (PVC) und Polytetrafluoräthylen (z. B. Teflon), die ebenfalls als feinste Schläuche im Handel sind, eignen sich als Ausgangsmaterial für Pipetten weniger. PVC zersetzt sich beim Erhitzen unter Verfärbung, Teflon ist nur wenig thermoplastisch[3]. Polyäthylen ist nach unseren Erfahrungen der ideale Kunststoff für Mikropipetten.

Für mikrochemisches Arbeiten werden vielfach graduierte Kapillarpipetten mit Volumina von 100 oder 200 μl verwendet. Die Streuung liegt nach unseren Erfahrungen zirka fünfmal höher als für Konstriktionspipetten gleichen Volumens und nimmt entsprechend zu, wenn Teilvolumina pipettiert werden. Wir raten daher von den graduierten Kapillarpipetten dringend ab.

Zusammenfassung

Die Herstellung von Mikropipetten aus Polyäthylen mit Volumina von 0,4 bis 10 μl wird beschrieben. Die Pipetten sind einfacher auf ein bestimmtes Volumen zu eichen als Konstriktionspipetten gleicher Größenordnung und haben mit durchschnittlich $\pm$ 0,4% eine deutlich geringere Streuung.

Summary

A description is given of the manufacture of polyethylene pipettes with capacities of 0.4–10 µl. The pipettes are more easily calibrated to a definite volume than constriction pipettes of the same order of size and they have a distinctly lower deviation with an average of ± 0.4%.

Résumé

Description de la fabrication de micropipettes en polyéthylène pour des volumes de 0,4 à 10 µl. Ces pipettes sont plus faciles à étalonner à un volume déterminé que les pipettes à étranglement de capacités équivalentes; la dispersion moyenne est relativement faible, elle est égale à ± 0,4%.

Literatur

[1] *D. Glick*, Techniques of Histo- and Cytochemistry. New York: Interscience. 1949. S. 170—176.

[2] *M. Levy*, Z. physiol. Chem. **240**, 33 (1936); *K. Linderstrøm-Lang* und *H. Holter*, in *E. Bamann* und *K. Myrbäck*, Methoden der Fermentforschung. Leipzig: G. Thieme. 1941. S. 1138.

[3] *H. Saechtling* und *W. Zebrowski*, Kunststoff-Taschenbuch. 11. Ausgabe. München: Carl Hanser Verlag. 1955.

[4] *O. H. Lowry*, J. Biol. Chem. **207**, 1 (1954).

Aus dem Forschungsinstitut für Pharmazie und Biochemie, Prag

Oxydimetrische Hydroxylaminmethode der Carbonylbestimmung

Von

Břetislav Buděšínský und Jiří Körbl

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Mai 1959)

Vor kurzem haben wir eine oxydimetrische Methode der Carbonylgruppenbestimmung beschrieben[1], die auf der potentiometrischen Titration des überschüssigen Phenylhydrazins mit Kupfer(II)-acetat in Pyridinlösung beruht. Dort haben wir auch eine Übersicht über die neueren Methoden der Carbonylbestimmung gegeben und die Möglichkeit einer ähnlichen Bestimmung mit Hilfe des Hydroxylamins kurz erwähnt.

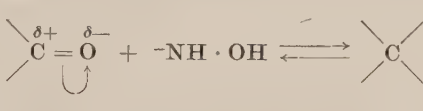
In Fortsetzung unserer Arbeiten befaßten wir uns eingehender mit der Oxydation des Hydroxylamins mit Rücksicht auf seine selektive Bestimmung im Gemisch mit Oxim. Dadurch wurde es möglich, eine neue Methode auszuarbeiten, deren Durchführung viel einfacher ist als die mit Phenylhydrazin. Diese neue Methode bietet auch beträchtliche sonstige Vorteile.

Bei allen bisher beschriebenen Methoden der Carbonylbestimmung durch Oximbildung wird entweder das überschüssige Hydroxylamin oder die aus seinem Salz (gewöhnlich Hydrochlorid) bei der Reaktion freigewordene Säure titriert, wobei die letztgenannte Arbeitsweise nur bei genügender Geschwindigkeit der Oximbildung verwendbar ist. Zur Indikation des Endpunktes wurden sowohl visuelle als auch potentiometrische Verfahren vorgeschlagen (vgl. [2–4]).

Ein genügend scharfer Umschlag ist wegen der relativ schwachen Basizität des Hydroxylamins jedenfalls nur in verhältnismäßig konz. Lösungen zu erwarten. Infolgedessen sind die Neutralisationsmethoden, wenn es sich um genaue Resultate handelt, nur auf die Makroverfahren beschränkt.

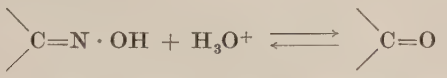
Der Reaktionsmechanismus der Oximbildung aus Oxoverbindung und Hydroxylamin wurde schon früher eingehend studiert[5,6]. Die Reaktion ist p_H-abhängig; am schnellsten geht sie bei p_H etwa 4,5, oder dann im alkalischen Gebiet vonstatten. In stark saurer Lösung oder in

annähernd neutralem Gebiet sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab. Im alkalischen Medium ist sie größer als die maximale Geschwindigkeit in saurer Lösung[5]. Die Mechanismen der Reaktion in saurer und in alkalischer Lösung unterscheiden sich voneinander[7]. Es wird vorausgesetzt, daß für die Reaktionsgeschwindigkeit im alkalischen Gebiet die Addition des Hydroxylaminanions an Carbonyl nach Gl. (1) von ausschlaggebender Bedeutung ist.



(1)

Für die oxydimetrische Bestimmung kommt das alkalische Medium in Frage, da in saurer Lösung die Hydrolyse des Oxims im Sinne der Gl. (2) verläuft. Einige Methoden der oxydimetrischen Bestimmung des Hydroxylamins allein im alkalischen Milieu sind bekannt. Man kann es jodometrisch[8–12], permanganometrisch[13] oder mit Ferricyanid[14–16] titrieren. Durch Oxydation mit Jod bei p_H 7 bis 9 wird als Hauptprodukt Distickstoffoxyd gebildet. Daneben entstehen jedoch auch höhere Oxyde, manchmal sogar Nitrit, was zu höheren Resultaten führt[10,11], soweit keine Kompensation durch Oxydation des Jodids durch Luftsauerstoff zustande kommt[11]. Die Verhältnisse bei der Oxydation des Hydroxylamins mit Permanganat sind noch mehr verwickelt und deshalb auch die Resultate schlechter[17].



(2)

Wir haben die Oxydation des Hydroxylamins im alkalischen Medium mit Permanganat, Ferricyanid, Mercuritetrajodid, Jod und Chloramin T eingehend studiert. Die Resultate der Titration mit Permanganat waren in Übereinstimmung mit älteren Befunden[17], die direkte Titration mit Mercuritetrajodid oder Chloramin T bewährte sich auch nicht; die Bestimmung mit Hilfe eines Überschusses dieser Reagenzien war für unseren Zweck weniger vorteilhaft. Die besten Resultate wurden mit Ferricyanid[15] erzielt. Auch die Ergebnisse der Jodometrie, jedoch im Gegensatz zu den beschriebenen Methoden nur in stark alkalischer Lösung, waren befriedigend. Die zwei letztgenannten Methoden wurden für die im Versuchsteil näher behandelte indirekte Carbonylbestimmung ausgenützt.

Experimenteller Teil

Reagenzien und Apparatur

0,1-m $NH_2OH \cdot HCl$ wurde durch Lösen von 7,1 g des getrockneten Hydroxylaminhydrochlorids in 330 ml redestilliertem Wasser und durch Verdünnen dieser Lösung mit Methanol auf 1 l hergestellt.

0,1-m $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,1-n Jodlösung und ungefähr 10-m Kalilauge wurden in der üblichen Weise vorbereitet.

Alle nötigen Reagenzien waren p. a.-Präparate der Firma Lachema, Brno. Die Reinheit der als Testsubstanzen benützten Oxoverbindungen wurde durch bekannte Methoden der organischen Elementaranalyse kontrolliert.

Für die potentiometrischen Titrationen wurde das Gerät der Firma Lautenschläger, mit der Empfindlichkeit 10^{-7} pro Skalenteil, benützt. Das Elektrodensystem bestand aus Platin und gesättigter Kalomelelektrode.

Hydroxylaminbestimmung durch Titration mit Kaliumferricyanid

Es wurde die Methode nach *Vulterin* und *Zýka*[15] geprüft. In Übereinstimmung mit den Angaben dieser Autoren wurden vorzügliche Resultate erzielt. Die Oxydation verläuft nach folgender Gleichung:

$$2\,NH_2OH + 4\,[Fe(CN)_6]^{3-} + 4\,HO^- \rightleftharpoons N_2O + 4\,[Fe(CN)_6]^{4-} + 5\,H_2O. \qquad (3)$$

Die Potentialeinstellung ist auch in der Nähe des Äquivalenzpunktes schnell und der Potentialsprung genügend hoch.

Jodometrische Hydroxylaminbestimmung

Durch vorläufige Versuche wurde die Möglichkeit der direkten potentiometrischen Hydroxylamintitration mit Jod bei Zimmertemperatur erwiesen, soweit die Konzentration des Kaliumhydroxydes während der Titration nicht unter 3-m gesunken war. Natriumhydroxyd erwies sich als ungeeignet, weil bei dessen Verwendung noch viel höhere Konzentrationen nötig waren. 1 Molekül Hydroxylamin verbraucht 3 Atome Jod, das Potential der Inflexion liegt bei — 150 mV und der Potentialsprung im Äquivalenzpunkte beträgt mindestens 20 mV/0,03 ml Maßlösung. Die Einstellung des Potentials in der Nähe des Endpunktes dauert etwa 30 bis 60 Sekunden, so daß bei zu schneller Titration die Resultate beeinträchtigt werden können; der Fehler kann auf diese Weise bis auf ± 3% steigen. Eine typische Titrationskurve ist in Abb. 1 wiedergegeben.

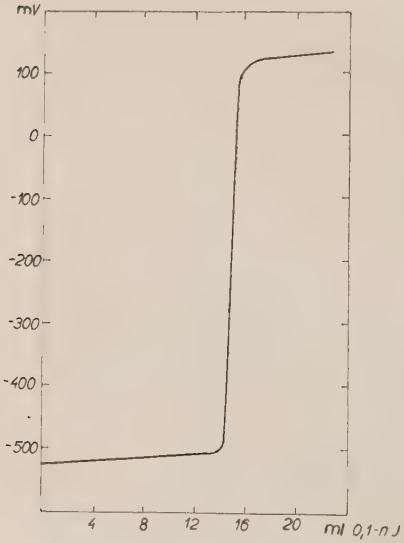


Abb. 1 Titrationskurve des Hydroxylamins mit Jod

In der titrierten Lösung wurde sowohl qualitativ (durch Reaktion mit p-Nitroanilin und Kupplung des entstandenen Diazotates mit α-Naphthol) als auch quantitativ (jodometrisch) Nitrit-Ion nachgewiesen. Die Analyse ergab 95% NO_2^-, berechnet aus der Hydroxylaminmenge. Anderseits störte nicht einmal die fünffache Nitrit- oder Nitratmenge die Hydroxylamintitration. Während der Titration wurde nur eine sehr geringe Gasentwicklung beobachtet.

Um noch mehr über den Reaktionsmechanismus der Titration zu erfahren, wurde reines Stickoxyd unter den Bedingungen der Analyse einige Zeit in 0,5-m Kaliumhydroxydlösung eingeleitet. 95% des absorbierten NO wurden in der Lösung als NO_2^- gefunden. Mit allen diesen Befunden ist folgendes Reaktionsschema in Übereinstimmung:

$$J_2 + 2\,HO^- \rightleftarrows J^- + JO^- + H_2O, \qquad (4)$$

$$2\,NH_2OH + 3\,JO^- \rightleftarrows 3\,J^- + 2\,NO + 3\,H_2O, \qquad (5)$$

$$4\,NO + 4\,HO^- + O_2 \rightleftarrows 4\,NO_2^- + 2\,H_2O. \qquad (6)$$

Einfluß der Alkalität auf die Geschwindigkeit der Oximbildung

Durch Zusatz einer Reihe von Oximen zu den titrierten Lösungen wurde festgestellt, daß so wie bei der jodometrischen Methode auch bei der Titration mit Ferricyanid Oxime auf die Hydroxylaminbestimmung keinen störenden Einfluß ausüben. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Oximbildung in Abhängigkeit von der Kaliumhydroxydkonzentration wurde durch Ferricyanidtitration verfolgt. Als Testsubstanzen wurden einerseits leicht mit Hydroxylamin reagierende Verbindungen, Aceton und Benzaldehyd, anderseits aber auch träg reagierende Stoffe, Acetophenon und Benzophenon, gewählt.

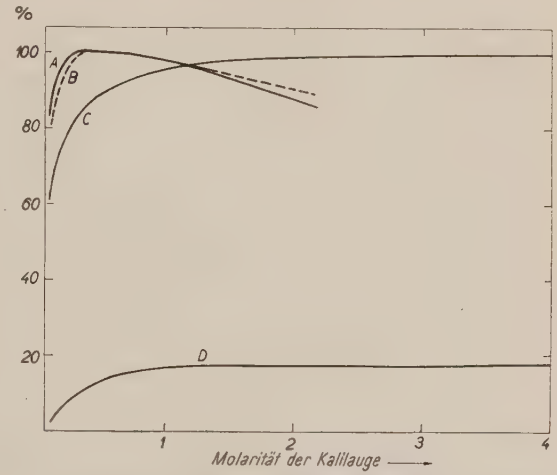


Abb. 2. Einfluß der Alkalität auf die Oximierung. Kurve *A* Aceton, *B* Benzaldehyd, *C* Acetophenon, *D* Benzophenon

Zu der Hydroxylaminvorratslösung wurde so viel Oxoverbindung eingewogen, daß ihre Gesamtkonzentration 0,05-m betrug. Die Laugenkonzentration wurde zwischen 0 und 1,5-m, bzw. für die langsam reagieren-

den Verbindungen bis 4,0-m KOH variiert. Der Hydroxylaminverbrauch wurde stets nach 15 Minuten Stehenlassen bei Zimmertemperatur gemessen. Auf dieselbe Weise wurde auch der Blindversuch durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abb. 2 zusammengestellt, aus der hervorgeht, daß für Aceton bzw. Benzaldehyd 0,5-m Kalilauge, für Acetophenon und besonders für Benzophenon mindestens 3,3-m Kalilauge am besten geeignet ist.

Bestimmung der Carbonylgruppe

Unter Berücksichtigung der oben angeführten Erkenntnisse wurde wie folgt verfahren:

In den Kolben des Gerätes für die potentiometrische Titration werden genau 10 ml 0,1-m $NH_2OH \cdot HCl$ abgemessen und in diese Lösung 0,4 bis 0,5 mVal der Analysenprobe eingewogen (das Äquivalentgewicht wurde immer nach der Anzahl Carbonylgruppen pro Molekül berechnet). Nach Auflösen der Probe, das durch Rühren unterstützt wurde, werden 0,5 ml, bzw. bei den langsam mit Hydroxylamin reagierenden Oxoverbindungen 5 ml 10-m Kalilauge zugesetzt, durchgemischt und mindestens die angegebene Zeit (s. Tabelle 1) bei Zimmertemperatur stehengelassen. Danach wird noch so viel 10-m Kalilauge zugegeben, daß deren Gesamtmenge 10 ml betrug, mit 10 ml Wasser verdünnt und mit 0,1-m $K_3[Fe(CN)_6]$ titriert. Das Inflexionspotential liegt bei — 200 mV, der Potentialsprung im Äquivalenzpunkt beträgt mindestens 20 mV für 0,03 ml Maßlösung. Das Einstellen des Potentials verläuft genügend rasch (10 bis 20 Sekunden).

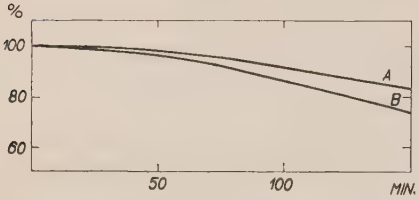


Abb. 3. Zersetzung der alkalischen Hydroxylaminlösung. Kurve *A* (0,475-m KOH) entspricht den Versuchsbedingungen für schnell, Kurve *B* (3,3-m KOH) für langsam mit Hydroxylamin reagierende Carbonylverbindungen

Da Hydroxylamin in der stark alkalischen Lösung verhältnismäßig unbeständig ist (s. Abb. 3), ist es notwendig, parallel mit der Analyse auf dieselbe Weise einen Blindversuch durchzuführen.

1 ml 0,1-m $K_3[Fe(CN)_6]$ entspricht 1,4006 mg Carbonyl.

Bei der jodometrischen Modifikation wird nach dem Stehenlassen (s. oben) 10-m Kalilauge bis zu insgesamt 20 ml zugegeben und mit 0,1-n Jodlösung potentiometrisch titriert. Die Details dieser Titration wurden schon oben angegeben.

1 ml 0,1-n Jodlösung entspricht 0,9337 mg Carbonyl.

Die Ergebnisse der Carbonylbestimmung in einer Reihe von Oxoverbindungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Bestimmung der Carbonylgruppe

Substanz	Einwaage (mg)	Reaktionszeit (Min.)	% CO		Differenz %
			berechnet	gefunden	
Formaldehyd	15,02	2	93,27	92,95	— 0,32
		5		92,86	— 0,41
		10		93,57	+ 0,30
Aceton	28,88	5	48,23	47,95	— 0,28
		10		47,98	— 0,25
		15		48,06	— 0,17
Methylpropylketon	43,06	10	32,52	32,33	— 0,19
		15		32,42	— 0,10
		30		32,61	+ 0,09
	42,57	10		31,80[a]	— 0,72
		15		32,60[a]	+ 0,08
		30		32,73[a]	+ 0,21
Methylbutylketon	50,71	15	27,96	27,66	— 0,30
		30		27,82	— 0,14
		60		27,96	± 0,00
Methylnonylketon	85,94	10	16,45	16,44	— 0,01
		30		16,52	+ 0,07
		60		16,60	+ 0,15
Crotonaldehyd	35,79	15	39,96	39,55	— 0,41
		30		39,62	— 0,34
		60		39,77	— 0,19
d-Glucose	90,44	10	15,55	14,52[b]	— 1,03
		25		14,97[b]	— 0,58
		60		15,31[b]	— 0,24
d-Mannose	91,41	10	15,55	14,78[b]	— 0,77
		30		15,21[b]	— 0,34
		60		15,35[b]	— 0,10
d-Galactose	90,23	15	15,55	14,79[b]	— 0,76
		30		15,25[b]	— 0,30
		60		15,41[b]	— 0,14
Lactose	170,74	15	8,18	7,95[b]	— 0,23
		30		8,03[b]	— 0,15
		60		8,16[b]	— 0,02
Acetylaceton	50,12	10	27,98[c]	21,02	— 6,96
		30		21,05	— 6,93
		60		20,98	— 7,00
Valeroylaceton	70,65	10	19,70[c]	14,68	— 5,02
		30		14,72	— 4,98
		60		14,75	— 4,95
2,4-Tridekandion	106,17	10	13,19[c]	5,32	— 7,87
		30		6,03	— 7,16
		60		6,25	— 6,94

Fortsetzung der Tabelle

Substanz	Einwaage (mg)	Reaktionszeit (Min.)	% CO berechnet	% CO gefunden	Differenz %
n-Heptylacetylaceton	98,13	10	14,12[c]	13,52	— 0,60
		30		13,84	— 0,28
		60		14,06	— 0,06
Acetessigäthylester	64,27	10	21,52	21,02	— 0,50
		30		21,17	— 0,35
		60		21,45	— 0,07
Cyklohexanon	47,25	10	28,54	28,45	— 0,09
		30		28,46	— 0,08
		60		28,48	— 0,06
	46,82	10		28,61[a]	+ 0,07
		30		28,31[a]	— 0,23
		60		28,75[a]	+ 0,21
Benzaldehyd	53,21	10	26,39	26,11	— 0,28
		20		26,28	— 0,11
		40		26,14	— 0,25
Anisaldehyd	63,22	10	20,57	19,89	— 0,68
		20		20,22	— 0,35
		40		20,35	— 0,22
Acetophenon	61,13	15	23,31	23,22	— 0,09
		30		23,32	+ 0,01
		60		23,32	+ 0,01
	60,57	15		23,28[b]	— 0,03
		30		23,30[b]	— 0,01
		60		23,30[b]	— 0,01
p-Nitroacetophenon	82,25	15	16,96	16,52	— 0,44
		30		16,78	— 0,18
		60		16,95	— 0,01
Benzophenon	90,78	30	15,37	12,02[b]	— 3,35
		60		13,71[b]	— 1,66
		90		15,11[b]	— 0,26
β-Piperidinopropiophenonhydrochlorid....	126,14	15	11,04	10,27	— 0,77
		30		10,95	— 0,09
		60		11,06	+ 0,02
Phenylglyoxylsäureäthylester.....	89,39	10	15,72	15,68	— 0,04
		20		15,70	— 0,02
		30		15,73	+ 0,01
Furfurol	48,21	5	29,15	28,98	— 0,17
		10		29,11	— 0,04
		15		29,11	— 0,04

Fortsetzung der Tabelle

Substanz	Einwaage (mg)	Reaktionszeit (Min.)	% CO		Differenz %
			berechnet	gefunden	
4-Nitrofurfurol	70,53	5	19,85	17,08	— 2,77
		10		16,59	— 3,26
		30		17,53	— 2,32
α-Pyridinaldehyd	53,14	10	26,15	25,97	— 0,18
		20		26,04	— 0,11
		30		26,11	— 0,04

[a] Jodometrisch.
[b] Oximierung durchgeführt mit Zusatz von 5 ml 10-m KOH.
[c] Nur mit 1 CO-Gruppe gerechnet.

Für die Beurteilung des Reaktionsmechanismus und der Geschwindigkeit der Oximbildung müssen mehrere Faktoren in Betracht gezogen werden: in erster Linie der Elektronenzustand der Carbonylgruppe der Oxoverbindung. Je mehr die CO-Gruppe polarisiert wird, desto reaktionsfähiger im Sinne der Gl. (1) erscheint sie. Allein nach der mehr oder weniger ausgeprägten Polarisation der CO-Gruppe können leicht oder schlecht oximierbare Oxoverbindungen erkannt werden. Durch Alkalien werden günstige Bedingungen für den Ablauf der Reaktion geschaffen, sowohl im Sinne einer Förderung der Polarisation, als auch mit Rücksicht auf die Bildung von Hydroxylaminanionen [s. Gl. (1)]. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit eine Funktion der Konzentration nicht nur der Oxoverbindung und des Hydroxylamins, sondern auch der Hydroxylionen[7]:

$$v = k \cdot [\text{Oxoverb.}] \cdot [NH_2OH] \cdot [OH^-]. \qquad (7)$$

Die Polarisation der Carbonylgruppe ist jedoch auch für andere Reaktionen der Oxoverbindungen verantwortlich, die sich bei der oben beschriebenen Bestimmung als störende Nebenreaktionen auswirken können. Vor allem sei in dieser Hinsicht die Aldolbildung und die Cannizzarosche Reaktion erwähnt. Deren Geschwindigkeit wird gewöhnlich durch die folgende Gleichung angegeben[7]:

$$v' = k' \cdot [\text{Oxoverb.}]^m \cdot [OH^-]^n, \quad 1 < m < 2, \; 1 < n < 2. \qquad (8)$$

Wenn auch k wesentlich größer ist als k', erscheint doch die Alkalikonzentration in Gl. (8) in höherer Potenz, so daß bei hoher Alkalikonzentration die Störreaktion unvernachlässigbar zur Geltung kommen kann. Dies wurde bei der Ausarbeitung der neuen Methode in Betracht gezogen und es ist gelungen, die Bedingungen für die Oximbildung so zu wählen, daß die Reaktion mit maximaler Geschwindigkeit verläuft, ohne daß Störeffekte eintreten. In dieser Hinsicht übertrifft die neue

Methode alle bisher bekannten Modifikationen. Die Reaktion fast aller Carbonylverbindungen wird bei Zimmertemperatur im Laufe von höchstens 1 Stunde zu Ende gebracht. Sehr vorteilhaft im Vergleich mit anderen Methoden ist die vorzügliche Erkennbarkeit des Äquivalenzpunktes. Mit Rücksicht auf die schnellere Einstellung des Potentials in der Nähe des Endpunktes ist die Titration mit Ferricyanid vorzuziehen. Ein Vorteil der jodometrischen Titration besteht in dem niedrigeren Äquivalentgewicht.

Die neue Methode führt allerdings ähnlich wie die früher beschriebene oxydimetrische Methode mit Phenylhydrazin[1] im Falle von Oxoverbindungen, die andere, leicht oxydierbare funktionelle Gruppen enthalten, zu Fehlresultaten. Dies gilt z. B. für Substanzen, die neben der CO-Gruppe auch CS- oder andere ähnliche Gruppen enthalten. Manchmal kann diese Schwierigkeit durch vorhergehende potentiometrische Oxydation (wie es bei der SH-Gruppe gewöhnlich der Fall ist) mit Ferricyanid- oder Jodmaßlösung bei Einhaltung der für die Bestimmung beschriebenen Bedingungen überwunden werden.

Andere Schwierigkeiten treten bei β-Diketonen, z. B. bei Acetylaceton, auf. Die zweite Carbonylgruppe dieser Verbindungen reagiert infolge Wasserstoffbrückenbildung sehr träge, stört jedoch oft die Erkennung des Potentialsprunges für die erste Gruppe. Störender Einfluß von Doppelbindungen (durch Addition des Hydroxylamins) bzw. von Estergruppen sowie von Acetylen und Ketylen wurde dagegen nicht beobachtet.

Zusammenfassung

Es wurde eine neue Methode der Carbonylbestimmung ausgearbeitet, die auf der Reaktion der Oxoverbindung mit Hydroxylamin und der Titration seines Überschusses mit 0,1-m $K_3[Fe(CN)_6]$ bzw. mit 0,1-n Jodlösung beruht. Die Titration wird in stark alkalischer Lösung unter potentiometrischer Endpunktbestimmung durchgeführt, wobei die erstgenannte Maßlösung vorzuziehen ist. Es wurden optimale Bedingungen der Oximbildung vor allem mit Rücksicht auf die Alkalität der Lösung gefunden, die es erlauben, auch im Falle einer sehr schlechten Reaktionsfähigkeit der Carbonylverbindung, wie sie z. B. bei Acetophenon, Glucose, Lactose usw. begegnet, die Reaktion schon bei Zimmertemperatur innerhalb höchstens einer Stunde zu Ende zu bringen. In dieser Hinsicht und auch infolge der vorzüglichen Erkennbarkeit des Endpunktes übertrifft die neue Methode die bisher beschriebenen Modifikationen beträchtlich.

Summary

A new method was developed for determining carbonyl. It is based on the reaction of the oxo-compound with hydroxylamine and titration of the excess with 0.1 *M* $K_3[Fe(CN)_6]$ or with 0.1 *N* iodine. The titration is

conducted in strong alkaline solution with potentiometric determination of the endpoint. The ferricyanide solution is preferable as titrant. The optimal conditions were determined for the formation of oxime, especially with respect to the alkalinity of the solution. These conditions permit the completion of the reaction at room temperature within 1 hour at most, even in the case of a very poor reactivity of the carbonyl compound, as in the case of acetophenone, glucose lactose, etc. In this respect, and likewise because of the definiteness of the endpoint, the new method is distinctly superios to the modifications described previously.

Résumé

Les auteurs ont mis au point une méthode nouvelle de dosage du groupement carbonyle qui repose sur la réaction du composé oxo sur l'hydroxylamine et sur le titrage de l'excès par $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,1 *M* ou encore par une solution d'iode 0,1 *N*. Le titrage est effectué en solution fortement alcaline avec détermination potentiométrique du point final en utilisant de préférence la première des solutions titrantes indiquées. Les meilleures conditions de titrage pour la formation de l'oxime, notamment l'alcalinité, ont été établies par les auteurs; elles permettent d'effectuer la réaction, même à la température ambiante, en moins d'une heure au maximum, pour des combinaisons carbonylées très peu réactives telles que le l'acétophénone, le glucose, le lactose etc. De ce fait et également grâce à l'excellence de la détermination du point final du dosage cette nouvelle méthode surpasse les différentes variantes qui ont été décrites á ce jour.

Literatur

[1] *B. Buděšínský*, Chem. Listy **52**, 2292 (1958).
[2] *E. Müller*, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. II. Analytische Methoden. Stuttgart: Thieme. 1953. S. 458.
[3] *J. Mitchell* Jr., *I. M. Kolthoff*, *E. S. Proskauer* und *A. Weißberger*, Organic Analysis, Bd. I. New York: Interscience. 1953. S. 243.
[4] *T. Higuchi* und *C. H. Barnstein*, Analyt. Chemistry **28**, 1022 (1956).
[5] *E. Barret* und *A. Lapworth*, J. Chem. Soc. London **93**, 85 (1908).
[6] *A. Ölander*, Z. physik. Chem. **129**, 1 (1927).
[7] *C. K. Ingold*, Structure and Mechanism in Organic Chemistry. New York, Ithaca: Cornell University Press. 1953. S. 613 u. a.
[8] *J. Haga*, J. Chem. Soc. London **51**, 794 (1887).
[9] *M. Adams*, J. Amer. Chem. Soc. **28**, 198 (1902).
[10] *F. Raschig*, Schwefel- und Stickstoff-Studien, 1924, 163.
[11] *W. C. Bray*, *M. E. Simpson* und *A. A. McKenzie*, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 1363 (1919).
[12] *G. S. Deshmukh* und *K. Kumari*, Z. anorg. Chem. **273**, 272 (1953).
[13] *A. Thum*, Mh. Chem. **14**, 302 (1893).
[14] *B. R. Sant*, Z. analyt. Chem. **145**, 257 (1957).
[15] *J. Vulterin* und *J. Zýka*, Chem. Listy **48**, 839 (1954).
[16] *B. R. Sant*, Analyt. Chim. Acta **20**. 371 (1959).
[17] *A. Kurtenacker* und *R. Neusser*, Z. anorg. Chem. **130**, 199 (1923); **131** 27 (1923).

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie,
Technische Hochschule Wien

Polarographische Bestimmung von Uranspuren in Phosphaten mittels Ionenaustausches

Von

Fathi Habashi

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Juni 1959)

Einleitung

S. Fisher und *R. Kunin*[1] haben für die Trennung von Uran, das kolorimetrisch bestimmt werden soll, eine Ionenaustauschmethode ausgearbeitet. Sie führen Uran durch Zusatz von Schwefelsäure bei $p_H = 1{,}5$ in die anionischen Uranylsulfatkomplexe $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ und $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ über, die von dem Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 (Sulfat) aufgenommen werden. Da in schwefelsauren Lösungen auch andere Metalle Anionenkomplexe bilden, besonders Fe(III), wird die Trennwirkung durch eine Zugabe von SO_2 verbessert. Das Fe(III) wird zu Fe(II) reduziert, das nicht aufgenommen wird; daneben reduziert SO_2 auch noch Chromate zu Cr(III) und Vanadate zu V(IV).

In eigenen Versuchen wurde nun untersucht, ob die Trennschärfe der Methode von *Fisher* und *Kunin* auch für eine nachfolgende polarographische Bestimmung ausreicht, um damit noch geringere Uranmengen, wie sie z. B. in Phosphaten und Gesteinen vorkommen, bestimmen zu können.

Polarographie des Urans

Uran läßt sich in neutralem oder schwach saurem Medium direkt polarographisch bestimmen, doch ist die dabei erhaltene Welle für die Bestimmung des Urans in Gesteinen nicht genügend empfindlich. *I. M. Kolthoff, W. E. Harris* und *G. Matsuyama*[2] haben aber gefunden, daß die Anwesenheit geringer Spuren Uran die polarographische Reduktion des Nitrations katalysiert. *W. E. Harris* und *I. M. Kolthoff*[3] schlagen die Verwendung dieser polarographischen Welle für die Bestimmung von

Uranspuren vor. Später haben *J. W. Collat* und *J. J. Lingane*[4] die Rolle des Urans bei der Reduktion des Nitrations erklärt.

Das Nitration wird in saurem Medium bei — 1,9 V zu Nitrition reduziert. Bei Anwesenheit von Uranylionen erhält man eine zusätzliche Reduktionswelle bei — 1,05 V, die durch die Reduktion von U(VI) zu U(III) zustande kommt. Das entstehende U(III) reduziert das Nitration direkt an der Elektrodenoberfläche zu Hydroxylamin, wobei U(III) zu U(IV) oder U(V) oxydiert wird, die beide sofort wieder zu U(III) reduziert werden und so einen katalytischen Kreisprozeß bilden. Ein Vergleich mit der normalen Polarographie des Urans und des Nitrats ist in dem folgenden Schema dargestellt:

Normale Polarographie des Urans in saurer Lösung	Normale Polarographie des Nitrats	Polarographische Reduktion von Nitrationen in Anwesenheit von Uran
1. Welle bei — 0,18 V: $U(VI) \rightarrow U(V)$	Welle bei — 1,9 V:	1. Welle bei — 0,18 V: $U(VI) \rightarrow U(V)$
2. Welle bei — 0,92 V: $U(V) \rightarrow U(III)$	$NO_3^- \rightarrow NO_2^-$	2. Welle bei — 1,05 V (katalytische Nitratwelle): $U(V) \rightarrow U(III)$ $U(III) + NO_3^- \rightarrow U(IV) + + NH_2 \cdot OH$ $U(IV) \rightarrow U(III)$

Die katalytische Nitratwelle ist ungefähr 20mal so groß als die normale Uranwelle, ihre Stufenhöhe nimmt, wenn unter sonst gleichen Bedingungen gearbeitet wird, linear mit der Urankonzentration zu. Der Diffusionsstrom hängt außer von der Konzentration des Urans auch von der Nitrat- und Wasserstoffionenkonzentration ab, so daß immer unter genau gleichen Verhältnissen gearbeitet werden muß. In Lösungen, die saurer als 0,1-n sind, stört die Wasserstoffwelle. Diese sehr empfindliche polarographische Welle des Urans, mit der noch bis zu 0,01 ppm Uran in einer Lösung bestimmt werden kann, ist jedoch sehr störungsanfällig. Die meisten Fremdionen wirken ebenfalls katalytisch. Polyvalente Kationen und Ionen, die Komplexe mit Uran bilden, stören besonders. Von den Anionen stören alle jene, die Komplexe mit Uran geben. Fluoride und Oxalate unterdrücken die Welle vollständig. Phosphat und Perchlorat vermindern die Stufenhöhe, während Sulfat sie erhöht. Die zur Polarographie verwendete Uranylnitratlösung muß also praktisch von allen anderen Anionen und Kationen frei sein, um einwandfreie Ergebnisse zu gewährleisten. *C. J. Rodden*[5] nahm daher an, diese Methode habe keinen praktischen Wert. Erst *F. Hecht* und Mitarbeiter[6] gelang es, Uranlösungen genügend zu reinigen und damit diese katalytische Welle in die Analytik einzuführen. Sie verwendeten sie zur Bestimmung von Uran in Meerwasser und Gestein*.

* Die Methode versagt in Gegenwart von Phosphaten[7].

Anwendung der Methode von Fisher und Kunin bei nachfolgender polarographischer Bestimmung des Urans

Bei Verwendung der Methode von *Fisher* und *Kunin*[1] zur Abtrennung des Urans von Phosphorsäure zeigt sich, daß Phosphat bei p_H 1,5 in Gegenwart großer Mengen Sulfationen praktisch nicht an Amberlite gebunden wird. Die Versuche ergaben, daß die Eluate nach einer Sulfatsäulenoperation, bei Verwendung von Urantestlösungen, die mit größeren Mengen Phosphorsäure und Eisensalzen versetzt waren, praktisch das ganze Uran enthalten und frei von Phosphaten sind. Das Eluat läßt sich aber wegen der Anwesenheit von Sulfaten mittels der katalytischen Nitratwelle nicht direkt polarographieren. Zur Abtrennung der die Polarographie störenden Sulfationen wurde zuerst versucht, die Säule so weit zu verkleinern, daß die Eluate nur geringe Sulfatmengen enthalten.

Die Ionenaustauschsäule

Nach *Fisher* und *Kunin*[1] wird eine Säule mit 25 mm Durchmesser und 150 mm Länge verwendet. Nach eigenen Versuchen liegt die Kapazität der Säule unter schlechtesten Bedingungen (hohe Fremdionenkonzentrationen in der Lösung) ziemlich hoch, so daß bei geringeren Uranmengen kleinere Säulen Verwendung finden können. Diese haben den Vorteil, daß weniger Verunreinigungen aus dem Austauscher in die Bestimmungslösung übergehen und auch weniger Fremdsubstanzen vom Ionenaustauscher festgehalten werden. Besonders störend wirken Molybdate und Wolframate. Da diese Verbindungen, einmal in den Ionenaustauscher gelangt, auch mit schärferen Mitteln kaum mehr quantitativ eluiert werden können, und die Austauschersäulen daher ständig geringe Mengen davon abgeben, ist es vorteilhaft, nur sehr kleine Säulen mit 5 mm Durchmesser und 40 mm Länge zu verwenden (Abb. 1). Die Säulenfüllung ist dann jeweils nur einmal zu verwenden. Nach je einer Säulenoperation wird die Füllung entfernt und durch eine neue ersetzt. Die kleinen Säulen fassen etwa 0,75 cm³ Austauscher.

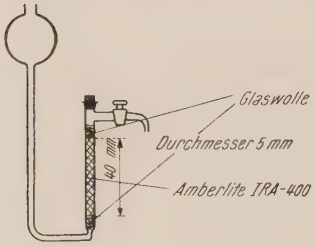


Abb. 1. Die Ionenaustauschsäule

Vorbereitung von Amberlite (Sulfat)

Das Harz wird gesiebt und nur die Korngröße zwischen 0,5 mm und 0,25 mm verwendet. Man läßt es über Nacht in einem großen Volumen 0,1-n H_2SO_4 stehen, wäscht mit dest. Wasser bis zur Sulfatfreiheit und bewahrt das Harz in einer gut abgeschlossenen Flasche in dest. Wasser auf.

Die Ionenaustauschoperation

Die verd. Lösung, die nicht mehr als 40 μg Uran enthalten soll, wird mit Schwefelsäure auf ein p_H von 1,5 gebracht, 10 ml gesättigter SO_2-Lösung zugesetzt und mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 12 Tropfen je Minute durch die Austauschersäule geschickt. Schließlich wird mit dest. Wasser nachgewaschen und mit 100 ml 1-n Salzsäure eluiert.

Die polarographische Bestimmung

Für die Bestimmung des Urans mittels der katalytischen Nitratwelle verwendet man als Grundlösung verschiedene Nitrate in neutraler oder saurer Lösung. Nach *F. Hecht* und Mitarbeitern[6], die die Nitratwelle eingehend studierten, ist es am günstigsten, in 0,01-n HNO_3 zu arbeiten. Man erhält schon bei Konzentrationen von 0,01 μg Uran pro ml auswertbare Stufen. Da der Diffusionsstrom von der Urankonzentration in der Lösung, außerdem aber auch von der Salpetersäurekonzentration abhängt, muß die uranhaltige Lösung bis zur Trockene eingedampft und in stets gleichen Mengen HNO_3 bekannter und konstanter Konzentration aufgenommen werden. Die Höhe der polarographischen Stufe ist dann ein genaues Maß für die Urankonzentration, wobei zwischen Stufenhöhe und Urankonzentration ein praktisch linearer Zusammenhang besteht.

Die für die Messung gebrauchte 0,01-n HNO_3 wurde zuerst in größeren Portionen aus p. a.-Säure und doppelt dest. Wasser angesetzt und in Glasstöpselflaschen aufbewahrt. Während frisch angesetzte Salpetersäure gut entsprach, traten bei Verwendung von Salpetersäure, die einige Tage gelagert war, Störungen auf, deren Ursache darin gefunden werden konnte, daß von der Säure aus dem Glas störende Verunreinigungen aufgenommen wurden. Wird aber die Säure in Polyäthylenflaschen abgefüllt, so bleibt sie auch nach längerem Lagern verwendbar.

Sauerstoffspuren in der Lösung wurden, wie üblich, durch zirka 5 Minuten langes Durchleiten von reinem Stickstoff entfernt[8].

Wegen der Anwesenheit von Schwefelsäure im Eluat nach der Sulfatsäulenoperation erhält man zu hohe Werte für Uran, wenn die Probe direkt polarographiert wird. Raucht man die Schwefelsäure ab, so erhält man ziemlich niedere Werte, da das Uran im Rückstand offenbar nicht völlig von der 0,01-n Salpetersäure gelöst wird. Wenn jedoch der Rückstand nach dem Abrauchen der Schwefelsäure zuerst in 1 ml konz. Salzsäure gelöst und dann am Wasserbad zur Trockene eingedampft wird, so erhält man, wie Tabelle 1 zeigt, richtige Werte. Bei späteren Analysen wurde dieses Verfahren beibehalten.

Weitere Untersuchungen zeigten, daß die Sulfatsäulenoperation ausreicht, alle in natürlichen Phosphaten vorkommenden Begleitelemente genügend scharf vom Uran zu trennen.

Tabelle 1. Polarographie des Eluats
(Mittel aus je 10 Versuchen)

Testlösung	Direkt		Nach Abrauchen der Schwefelsäure		Nach Abrauchen der Schwefelsäure und Behandeln des Rückstandes mit konz. Salzsäure	
	Stufenhöhe E 1/200	Fehler	Stufenhöhe E 1/200	Fehler	Stufenhöhe E 1/200	Fehler
0,4 µg/ml	51 mm	+ 30%	39,5 mm	— 7%	43 mm	0%

Die Eichkurve

Reine Uranlösungen, die direkt polarographiert werden, ergeben gut auswertbare und reproduzierbare Stufen. Schickt man solche Lösungen jedoch vor der polarographischen Bestimmung durch Ionenaustauschsäulen, so zeigen sich bei einer Reproduzierbarkeit von ± 10% um zirka 50% höhere Stufen. Diese Erhöhung wurde ausnahmslos festgestellt und mußte ihren Grund in der Ionenaustauschoperation haben. Um zu prüfen, ob der Ionenaustauscher beim Eluieren mit Salzsäure Fremdsubstanzen abgibt, die stufenerhöhend wirken, oder ob selbst p. a.-Salzsäure für diesen Zweck noch nicht genügend rein ist, wurden folgende Versuche unternommen:

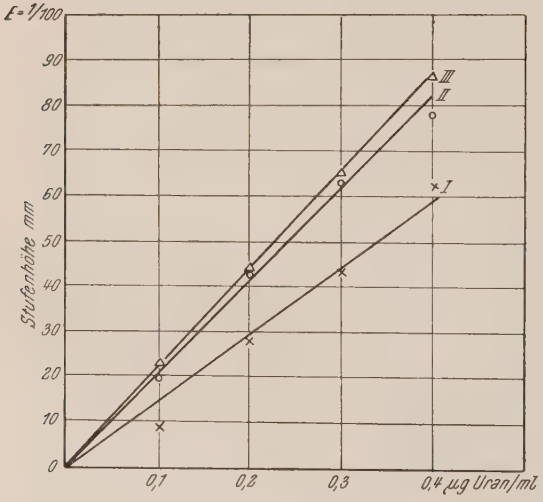


Abb. 2. Eichkurve
I Reine Uran-Standardlösuug polarographiert nach Eindampfen und Aufnehmen in 10 ml 0,01-n HNO_3. *II* Uran polarographiert nach Eindampfen mit 100 ml Eluiersäure. *III* Uran polarographiert nach Ionenaustauschoperation. Für alle Messungen wurde Kurve *III* als Eichkurve angenommen

Eine größere Menge Austauschharz wurde 24 Stunden in einer kleinen Menge 1-n HCl stehen gelassen; die dekantierte Säure wurde dann mit einer bekannten Menge Uran versetzt, eingedampft und nach Aufnahme des Rückstandes in Salpetersäure polarographiert. Es wurden wohl gegenüber einer reinen Uranlösung etwas erhöhte Stufen gefunden, jedoch war die Erhöhung nur eben erkennbar und nicht deutlich. Dagegen zeigt eine reine Uranlösung, die nicht mit dem Austauscher in Berührung gestanden war, nach Ein-

dampfen mit einer größeren Menge Salzsäure eine deutliche Stufenerhöhung. Daraus läßt sich schließen, daß die durch die Ionenaustauschoperation hervorgerufene Stufenerhöhung auf Verunreinigungen in der Säure zurückzuführen ist, die abgegebenen Substanzen aus dem Ionenaustauscher dagegen praktisch keine Rolle spielen (Tabelle 2).

Für die Analyse müssen daher immer gleiche Mengen an Eluiersäure verwendet und die Eichkurven aus Werten nach Ionenaustauschoperation bekannter Uranlösungen ermittelt werden (Abb. 2).

Tabelle 2. Polarogramme, aufgenommen mit einem Polarographen-Radiometer PO 3 m

Multiplikator-Spannung: 0,6 V
Amplifier-Empfindlichkeit: 76
Temperatur 25 ± 0,1° C
Quecksilbertropfgeschwindigkeit: 1 Tropfen/2,5 Sekunden bei 1,05 V
Empfindlichkeit E = 1/100

µg Uran ml	Stufenhöhe in mm		
	Rückstand aus dest. Wasser	Rückstand aus 100 ml Eluiersäure ohne Ionenaustauschoperation	Nach Ionenaustauschoperation
0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	8,9	19,0	22,5
0,2	27,0	43,5	45,0
0,3	43,5	62,0	65,0
0,4	62,0	77,0	86,0
0,5	—	94,0	—

Einfluß von Fremdionen

Ein Großteil der Metalle, vor allem Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und die meisten Schwermetalle werden an Anionenaustauscher nicht adsorbiert. Andere, wie z. B. Zinn, fallen bei dem hier verwendeten p_H-Wert von 1,5 aus und stören nach Filtration nicht. Größere Mengen Thorium verursachen, wie der Versuch zeigte, eine wesentliche Störung, jedoch fällt Thorium bei $p_H = 1{,}5$ ohne Mitausfällung von Uran aus, wenn es in so großen Mengen wie im Monazitsand vorliegt. Auch Zirkonium verursacht eine starke Störung, wenn es in größeren Mengen vorliegt. Gewöhnlich kommt es aber im Gestein nur in sehr geringen Mengen vor und wird außerdem bei Aufschluß mit Schwefelsäure nicht gelöst, so daß es praktisch keinen Einfluß hat. Ebenso stören Molybdat und Wolframat, wenn sie in größeren Mengen vorliegen.

Auch sehr große Mengen Phosphorsäure lassen sich durch die Sulfatsäulenoperation abtrennen. Fe(III) und Vanadate, die von der Sulfatsäule aufgenommen werden, lassen sich durch Zusatz von SO_2 in nicht störendes Fe(II) oder V(IV) überführen. In nicht zu großen Mengen vorhanden, stören auch Anionen wie Chloride, Nitrate, Sulfate und Fluoride nicht.

Aufmerksamkeit erfordert die Gegenwart des Calciums in den Phosphaten. Fällt das beim Aufschluß von Phosphatgestein in Schwefelsäure entstehende Calciumsulfat aus und wird es abfiltriert, so erhält man immer zu kleine Werte für Uran. Wenn das Calciumsulfat aber in Lösung gehalten wurde, war, wie Tabelle 4 zeigt, eine quantitative Bestimmung des Urans möglich. Damit das Calcium in Lösung bleibt, muß das Rohphosphat in konz. H_2SO_4 gelöst und rasch in ein großes Volumen Wasser gegossen werden.

Tabelle 3. Trennung des Urans von anderen Ionen mittels Amberlite IRA-400 (Sulfat)

	Zugefügt als	Verhältnis Fremdion zu Uran	Polarographische Stufenhöhe E 1/200 mm	Fehler %
		I. Kationen		
Kation				
U(VI)	$UO_2(NO_3)_2$		43,0	0
Fe(III) + H_3PO_4	$Fe(NO_3)_3$	200	36,0	— 15
		4000		
Ca(II)	$Ca(NO_3)_2$	5000	46,5	+ 8
Th(IV)	$Th(NO_3)_4$	50	43,0	0
		100	45,0	+ 5
		250	(unauswertbar)	
Ce(III)	$Ce_2(SO_4)_3$	250	41,0	— 5
Seltene Erden	Mischmetall*	150	47,0	+ 9
V(V)	$NaVO_3$	250	47,5	+ 10
Ni(II)	$NiCl_2$	250	42,0	— 2
Cr(III)	$Cr(NO_3)_3$	250	42,5	— 1
B(III)	HBO_2	250	34,0	— 20
Zn(II)	$ZnSO_4$	250	36,0	— 15
Ag	$AgNO_3$	250	38,0	— 12
Mn(II)	MnO_2	3000	43,0	0
As(IV)	Na_2HAsO_4	250	34,0	— 20
Sn(IV)	$NaSnO_3$	250	38,5	— 10
		II. Anionen		
Anion				
PO_4^{3-}	H_3PO_4	4000	41,5	— 3
Cl^-	HCl	500	41,0	— 5
		3000	35,0	— 18
F^-	NaF	400	38,0	— 12
NO_3^-	HNO_3	500	41,0	— 5
		3000	36,0	— 15

* Analyse des Mischmetalls:

Ce	La + Dy	Fe	Mg	Si	C
60%	35%	3,5%	0,35%	0,25%	0,1%

Tabelle 4. Uranverlust durch Adsorption an Calciumsulfat

Testlösung	Verhältnis U : Ca	$CaSO_4$ filtriert		$CaSO_4$ in Lösung gehalten	
		Stufenhöhe E 1/200 mm	Fehler %	Stufenhöhe E 1/200 mm	Fehler %
40 µg U + 0,2 g Ca	1/5000	30	— 30*	46,5	+ 8
				48,0	+ 12
				41,5	— 4

* Durchschnitt von 5 Versuchen, Eluat 100 ml.

Die Analysenmethode wurde noch weiter überprüft, indem der Aufschlußlösung des Gesteins eine bestimmte Uranmenge hinzugefügt und das Resultat mit einer parallelen Probe verglichen wurde, zu der kein Uran hinzugefügt war. Wie aus Tabelle 5 zu ersehen ist, wurde gute Übereinstimmung erzielt.

Tabelle 5

		1 g Gestein + 40 µg Uran	1 g Gestein ohne Uranzusatz	Differenz	Fehler %
Kola-Phosphat	Stufenhöhe mm	50 (E = 1/200)	22 (E = 1/100)		
	µg U/ml	0,46	0,1	0,36	— 5
Granit	Stufenhöhe mm	45 (E = 1/200)	8 (E = 1/100)		
	µg U/ml	0,42	0,04	0,38	— 2

Arbeitsvorschrift für die Phosphatanalyse

1. Aufschluß

0,1 g fein gemahlenes Phosphat wird in einer trockenen Porzellanschale mit zirka 1 bis 2 ml konz. Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Unter dauerndem Schütteln und Erwärmen wird ungefähr 0,1 g Mangandioxydpulver zugefügt, um das Uran zum leicht löslichen U(VI) zu oxydieren. Sobald sich das MnO_2 ziemlich aufgelöst hat, wird die Probe in 50 ml dest. Wasser gegossen und dann filtriert.

2. Reduktion

Das p_H der gelösten Probe wird mit Natriumcarbonat auf 1,5 eingestellt. Zirka 10 ml gesättigte Schwefeldioxydlösung werden zugefügt, um das Eisen(III), Vanadium(V) usw. zu reduzieren. (Die Lösung wird farblos.)

3. Säulenoperation

Die Lösung wird langsam, das heißt zirka 1 Tropfen in 3 Sekunden durch die Säule (Fig. 1) geschickt. Die Säule wird mit dest. Wasser gewaschen, bis sich im Filtrat kein Sulfat mehr nachweisen läßt, und nachher mit 100 ml 1-n HCl eluiert. Die Elution kann rasch durchgeführt werden.

4. Sulfatentfernung

Ein aliquoter Teil (10 ml) des Eluats wird in einer Quarzschale am Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird dann über einer kleinen Flamme langsam erhitzt, bis das SO_3 völlig abgeraucht ist. Der Rückstand wird in 1 ml konz. HCl (p. a.) gelöst und am Wasserbad eingedampft.

5. Polarographische Bestimmung

Der Rückstand des Eluats wird in 10 ml 0,01-n HNO_3 (p. a.) aufgelöst und ein feiner Strom reinen Stickstoffes 5 Minuten lang durchgeblasen, um den Sauerstoff aus der Lösung zu entfernen, und dann polarographiert.

Herrn Prof. Dr. *Hans Hohn* schulde ich Dank für sein Interesse an dieser Arbeit und sein förderndes Entgegenkommen.

Zusammenfassung

Für die Bestimmung geringer Uranmengen in Gegenwart überschüssiger Phosphorsäure wurde eine geeignete Analysenvorschrift ausgearbeitet. Durch Zusatz von Schwefelsäure zur phosphorsauren Lösung wird Uran in einen anionisch geladenen Uranylsulfatkomplex übergeführt, der in einer Mikrosäule an den Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 gebunden wird, während Phosphorsäure und andere Verunreinigungen abfließen. Nach Elution mit 1-n HCl, Eindampfen zur Trockene und Vertreibung der Schwefelsäure wird der Rückstand in 0,01-n Salpetersäure aufgenommen und polarographiert. Urankonzentrationen bis zu 0,01 μg/ml lassen sich polarographisch mittels einer von Uran katalysierten Nitratreduktionswelle bestimmen.

Summary

An analytical procedure was developed for the determination of small amounts of uranium in the presence of excess phosphoric acid. The addition of sulfuric acid to the phosphoric acid solution converts the uranium into an anionically charged uranyl sulfate complex, which is bound in a micro column to the anion exchanger Amberlite IRA-400, whereas the phosphoric acid and other impurities flow away. After elution with 1 *N* HCl, evaporation to dryness and fuming off of the sulfuric acid, the residue is taken up in 0.01 *N* nitric acid and polarographed. Uranium concentrations up to 0.01 μg/ml can be polarographed by means of a nitrate reduction wave catalyzed by uranium.

Résumé

Mise au point d'un mode opératoire approprié pour la détermination de faibles quantités d'uranium en présence d'acide phosphorique en excès. Par addition d'acide sulfurique á la solution phosphorique, l'uranium passe dans le complexe sulfate d'uranyle chargé anioniquement qui est retenu sur une microcolonne d'une résine échangeuse d'anions, l'amberlite IRA-400, tandis que l'acide phosphorique et les autres impuretés s'écoulent au bas de la colonne. Après émulsion avec de l'acide chlorhydrique *N*, évaporation à sec et élimination de l'acide sulfurique, le résidu est repris dans l'acide nitrique 0,01 *N* et dosé par polarographie. Il est ainsi possible de déterminer des concentrations d'uranium jusqu'à la limite inférieure de 0,01 μg/ml à l'aide de la vague de réduction de nitrite par catalyse.

Literatur

[1] *S. Fisher* und *R. Kunin*, Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955. Bd. 8, S. 291. New York: United Nations. 1956; Analyt. Chemistry **29**, 400 (1957). Siehe auch *S. Fisher*, US-AEC Report RMO-2530 (1955).

[2] *I. M. Kolthoff, W. E. Harris* und *G. Matsuyama*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1782 (1944).

[3] *W. E. Harris* und *I. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1484 (1945); **68**, 1175 (1946).

[4] *J. W. Collat* und *J. J. Lignane*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4214 (1954).

[5] *C. J. Rodden*, Analytical Chemistry of the Manhattan Project. New York: McGraw-Hill. 1950. S. 606.

[6] *F. Hecht, J. Korkisch, R. Patzak* und *A. Thiard*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1283; *J. Korkisch, A. Thiard* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1422.

[7] *F. Habashi*, Dissertation, Technische Hochschule Wien 1959.

[8] *I. M. Kolthoff* und *J. J. Lignane*, Polarography, 2. Aufl. New York: Interscience. 1952.

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

Ordinary Meeting of the Midland Section

An Ordinary Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Thursday, May 28th, 1959, in Room 301, Luton and South Bedfordshire College of Further Education, Park Square, Luton. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Dr. *S. H. Jenkins*, F. R. I. C., F. Inst. S. P.

The following paper was presented and discussed:

"The Analysis of Silicones and Related Organo-Silicon Compounds", by *J. C. B. Smith* (Chief Analyst, Midland Silicones Ltd.).

A brief description of the manufacture of silicones was given followed by a consideration of the analytical chemistry both during and after manufacture. The speaker considered:

(a) Elemental analysis, with particular reference to silicon.
(b) Side group analysis (groups attached directly to silicon).
(c) Analysis of substituted chlorosilanes ("monomers").
(d) The analysis of polymers.

The use of physical measurements for the characterisation of polymeric siloxanes was discussed in some detail and the methods in use for the analysis of commercially available silicone fluids, resins, rubbers and emulsions was outlined.

Buchbesprechungen

Ernst Bayer: **Gaschromatographie.** (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band X. Herausgegeben von *H. Mayer-Kaupp.*) Mit 86 Abb., VIII, 163 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1959. Ganzl. DM 39,60.

Mit Interesse verfolgt wohl jeder Chemiker, insbesondere jeder Analytiker, die Entwicklung der Gaschromatographie, die sich binnen weniger Jahre zu einer der leistungsfähigsten Trennmethoden entwickelt hat. Die Entwicklung ist zwar noch nicht abgeschlossen, doch wurde viel erreicht. Das vorliegende Buch zeigt nun den derzeitigen Stand. In sorgfältiger Weise wurde das überaus reiche Material gesammelt, vom Standpunkt des Praktikers aus gesichtet und übersichtlich dargestellt. Schon aus dem Inhaltsverzeichnis ersieht man, welch vielfältige Probleme bisher mit Hilfe der Gaschromatographie gelöst wurden. Man findet darunter eine Reihe von Trennungen

und Nachweisen, die nach den bisherigen Methoden überhaupt nicht oder nur sehr umständlich durchzuführen waren. Bei der Darstellung hat der Verfasser vor allem die praktische Seite der Gaschromatographie und ihre Anwendung in den Vordergrund gestellt; die theoretische Seite wurde sehr kurz gefaßt.

Im ersten Kapitel wird zunächst ein Überblick über die chromatographischen Methoden, ihre Entwicklung sowie über die Stellung der Gaschromatographie gegeben. Dann wird kurz die Arbeitstechnik und die Theorie der Gaschromatographie skizziert. Das folgende Kapitel befaßt sich mit den Trennsäulen und ihrer Beschickung. Eine Reihe von Tabellen sollen die geeignete Auswahl der stationären Phase erleichtern. Sodann werden die bei der Gaschromatographie benützten Apparaturen und ihre Arbeitsweise beschrieben. Recht nützlich scheint ein Abschnitt, in dem die Vor- und Nachteile verschiedener physikalischer Detektoren diskutiert werden.

Ein breiter Raum (58 Seiten) ist der praktischen Anwendung der Gaschromatographie gewidmet. In 21 Abschnitten werden zahlreiche Beispiele aus der organischen und anorganischen Analyse gebracht. Die Beschreibung erfolgt so, daß man unmittelbar danach arbeiten kann. Einige besonders wichtige Beispiele seien herausgegriffen: Analyse von Erdöldestillaten und Crackprodukten; Untersuchung des Fettsäurestoffwechsels und Analyse natürlicher Fette; Analyse ätherischer Öle und Aromastoffe; Analyse von Edelgasen und technischen Gasgemischen; Analyse von Lösungsmittelgemischen.

Sehr beachtenswert ist ferner die Tabellierung von Retentionswerten, die bei verschiedenen Trennungen beobachtet wurden. Hierdurch ist es möglich, bereits vor einer chromatographischen Trennung einen Überblick über die Selektivität verschiedener stationärer Phasen zu gewinnen. Im Anhang wird weiters der Aufbau der wichtigsten Detektorgeräte erörtert, so daß man einzelne Detektoren an Hand von Zeichnungen selbst anfertigen kann.

Das vorliegende Buch ist also ein recht nützlicher Helfer, wenn man das eine oder andere analytische Problem mit Hilfe der Gaschromatographie lösen will. *Gerald Kainz*-Wien

Konrad Sagel: **Tabellen zur Röntgen-Emissions- und Absorptionsanalyse.** (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band IX. Herausgegeben von *H. Mayer-Kaupp.*) VII, 135 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1959. Flexibler Plastikeinband DM 27,—.

Obwohl die Möglichkeiten der Röntgenspektralanalyse früh erkannt wurden, kam diese Methode nach einigen wichtigen Erfolgen, so der Entdeckung des Hafniums u. a., praktisch völlig zum Erliegen. In den letzten Jahren erlebt dieses Verfahren erneut einen bedeutsamen Aufschwung und es scheint, daß nunmehr die Voraussetzungen, vor allem in apparativer Hinsicht, erfüllt sind, um routinemäßige Röntgenspektralanalysen allgemein einzuführen. Besonders durch die an sich bekannte Sekundäranregung, die leider unter dem Namen „Fluoreszenzerregung" propagiert wird, als wäre dies etwas Neues, gelingt es, die Proben zerstörungsfrei und ohne Veränderung ihrer Beschaffenheit in einfachster Weise zu analysieren, wenn die Ordnungszahl nicht zu niedrig ist.

In dieser Situation kommt dem eben erschienenen Tabellenwerk erhebliche Bedeutung zu. In einer knappen Einführung werden die Grundlagen dargestellt, wobei es dem Verfasser darauf ankommt, jene Faktoren heraus-

zustellen, die für die praktische Anwendung von unmittelbarem Nutzen sind. Sorgfältig sind dabei die Intensitätsverhältnisse als Funktion von Spannung, Absorption und geometrischen Bedingungen, ferner die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität u. a. diskutiert, weil insbesondere für die quantitative Röntgenspektralanalyse in Emission sehr viel mehr Störeffekte beachtet werden müssen. Von Nutzen ist auch der Absatz über Detektoren, die für Routinearbeiten heute unentbehrlich sind. Als Mangel wird empfunden, daß sich der Autor offenbar bewußt mit nur stichwortartigen Angaben über die Anwendungsgebiete der Röntgenspektralanalyse begnügt. Gerade Hinweise, für welche Probleme dieses Verfahren besonders geeignet ist, bzw. wo es erfolgreich mit anderen gebräuchlichen Analysenmethoden in Konkurrenz tritt, wären sehr nützlich.

An Tabellen werden gegeben: Werte über Energieniveaus und Wellenlängen der verschiedenen Röntgenserien in X-Einheiten — es tauchen aber daneben auch kXE und Å auf —, Absorptionskanten und deren Verschiebung in Verbindungen, Massenschwächungskoeffizienten, Daten zur Auswahl von Spektrometerkristallen, Reflexionswinkel für verschiedene Kristalle und, was sicher für das praktische Arbeiten besonders angenehm ist, Tabellen mit Röntgenwellenlängen nach steigenden Wellenlängen geordnet bis zur 4. Ordnung im Bereich von rund 100 bis 11000 X-Einheiten. Zusammen mit der Intensitätstabelle von Röntgenlinien von über 70 alphabetisch geordneten Elementen wird damit einem unmittelbar praktischen Bedürfnis Rechnung getragen.

Einige Tabellen, wie z. B. jene des periodischen Systems der Elemente (mit Druckfehlern), die auch keineswegs dem letzten Stande entspricht, hätten auch fortbleiben können; das gilt auch für einige kurze Tabellen, bei denen ohnedies auf umfangreiche Handbücher verwiesen werden muß. Das sind aber geringe Mängel.

Das vorliegende Tabellenwerk stellt ohne Zweifel ein willkommenes Hilfsmittel für das planmäßige Arbeiten mittels Röntgenspektralanalyse dar und es ist sicher anzunehmen, daß es bald in weitesten Gebrauch kommen wird. Der Druck ist vorzüglich und die gut leserlichen Tabellen sind übersichtlich angeordnet. *H. Nowotny*-Wien

Mikrochimica Acta 1959

Sachregister — Subject Index — Table des matières

Qual. = Qualitative Reaktionen — Qualitative Reactions — Réactions qualitatives.
Grav. = Gravimetrie — Gravimetric Analysis — Analyse gravimétrique.
Vol. = Maßanalyse — Volumetric Analysis — Analyse volumétrique.
Chrom. = Chromatographie — Chromatographic Analysis — Analyse chromatographique.
Kol. = Kolorimetrie, Photometrie, Spektrophotometrie — Colorimetric, Photometric, Spectrophotometric Analysis — Colorimétrie, Photométrie, Spectrophotométrie.
El. = Elektrochemische Methoden — Electrochemical Methods — Méthodes électrochimiques.
Krist. = Kristallographie — Cristallography — Cristallographie.
Spektr. = Spektralanalyse — Spectral Analysis — Analyse spectrale.
App. = Apparatives — Apparatus — Appareilles.
Div. = Diverses — Miscellanous — Divers.

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Acetaldehyd — Acétaldéhyde					210					
Acetyl(e)				122						
Acides *o*-, *m*-, *p*-carboxyphénylarsiniques										861
Acides *o*-, *m*-, *p*-chlorphénylarsiniques										854
Acide formique	372				372					
Acides organiques Acids, organic			177							
Al	544				720					
					825					
Alcool butylique tertiaire					506					
Alkaloide — Alkaloides Alkaloids	87									87
	214									
Alkaloides de l'ergot					619					
Ameisensäure	372				372					

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Amino nitrogen — Amino-stickstoff				903						51
										337
										563
										875
										883
										891
										903
Anabasin(e)	221						221			
Analyse dans un arc double								389	389	
Analyse en chambre de vapeur										18
										22
										706
Analyse minérale, qualitative										552
										635
										841
Analyse organique — Analyse, organische — Analysis, organic				68					251	
				79						
Anorganische Analyse, qualitative										552
										635
										841
Appareillage de sublimation sous vide									406	
As					640					
Asparagin(e)							432			
Au	513				9					
Azote aminé										51
										337
										563
										875
										883
										891
										903
Ba	29									
	536									
Barbiturate(s)	87									87
Bariumsulfat (sulphate)		61			61					
Basen, organische										
Bases, organic										
Bases organiques	214						214			
3,4-Benzpyren(e)										
Benzopyrène 3,4				299						
Bioxyde de carbone		525								870
Bioxyde de silicium		720			804					
Boiling point									270	270

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Book reviews										170
										330
										492
										656
										798
										942
Br	547		192							466
			456							
Buchbesprechungen										170
										330
										492
										656
										798
										942
Butylalkohol, tertiärer					506					
C										303
Ca	32				804			282		
Carbon dioxide		525								870
Carbon monoxide			908							
Carbonyl(e)			922							
o-, m-, p-Carboxyphenyl arsinic acids — o-, m-, p-Carboxyphenylarsinsäuren										861
Chinone	386									
o-, m-, p-Chlorphenyl arsinic acids — o-, m-, p-Chlorphenylarsinsäuren										854
Chromatographie sur papier				68						
Chromatographie en phase gazeuse										51
										337
										563
										875
										883
										891
										903
Cl	547		192							466
			456							
Co	558				107					558
					476					
					725					
Composés N-cyanés	44									
Composés non saturés						497				
Composés nitrées, aromatiques			129	64					129	
Communications										162
										322
										490

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Communications										647
										793
										942
Cr					766					
Cu					419					
					438					
					592					
Cyanide(s), aliphatic and aromatic — aliphatische und aromatische	47									
Cyanures aromatiques et aliphatiques	47									
Dampfraumanalyse										18
										22
										706
Double arc analysis Doppelbogenanalyse								389	389	
Eau		525								
Eau oxygénée					438					
Eléments traceurs								389		
Ergot alkaloids					619					
F			192						445	
			445							
Fe					294					
					424					
					481					
					516					
					720					
					804					
Filterpaper — Filterpapier										357
Flame photometry Flammenphotometrie										596
										735
Flavonoides de pollen	95									
Formic acid	372				372					
Formyl(e)				122						
Formylchlorid — Formyl chloride										249
Gaschromatographie Gas chromatography										51
										337
										563
										875
										883
										891
										903

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Ge					572					
					586					
Groupements nitrosés			129						129	
H										303
Hormones sexuelles							847			
Hydrogen number									664	664
Hydrogen peroxide					438					
I	547		456							466
I, catalytic action — effet catalytique										101
Indice d'hydrogène									664	664
Inorganic Analysis, qualitative	841									841
										552
										635
J	547		456							466
J, katalytische Wirkung										101
K					243	775		160		
					779			282		
								804		
Kohlendioxyd		525								870
Kohlenmonoxyd			908							
Li								160		
Livres, revues										170
										330
										492
										656
										798
										942
Löslichkeit										801
Melting point									772	
Méthode au four annulaire					36				314	558
Methylphenyl-Dodecyl-Trimethylammonium Méthyl-phényle-dodécyl-triméthylammonium (Désogène)						318				
Mg					804					
Microanalyse élémentaire quantitative — Micro elementary analysis, quantitative — Mikroelementaranalyse, quantitative										670

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Micro balance — Micro-balance — Mikrowaage									382	
									831	
Micro photometer Microphotomètre Mikrophotometer									402	
Micro pipettes Mikropipetten									916	
Mitteilungen										162
										322
										490
										647
										793
										942
Mn					720					
					804					
Mo					791					
Monoxyde de carbone			908							
Mutterkornalkaloide					619					
N	770								1	1
									230	631
									786	786
Na			488	346	243			160		
								282		
								346		
								804		
N-Cyano compounds N-Cyanoverbindungen	44									
Ni	558									558
Nitro compounds, aromatic Nitroverbindungen, aromatische			129	64						
Nitroso Groups Nitrosogruppen			129							
O		751							1	1
P			835		141					
					202					
					456					
					804					
Paper chromatography Papierchromatographie				68					68	
				79					582	
Papiers filtres										357
Photométrie de flamme										596
										735
Point de fusion									772	
Point d'ebullition									270	270

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spekt.	App.	Div.
Pollenflavone Pollen flavonoids	95									
Quinone(s)	386									
Rhodanid	547									
Ringofenmethode Ring oven method					36				314	558
Säuren, organische			177							
Schmelzpunkt									772	
Sexualhormone Sex hormones							847			
Siedepunkt									270	270
Siliciumdioxyd — Silicon dioxide		720			804					
Solubilité — Solubility										801
Spurenelemente								389		
Sr	29 536							712		
Sublimation							657			
Sulfat(e) (sulphate)	26 541	61	254							
Sulfate de baryum		61			61					
Tetraphenylbor Tétraphénylbore Tetraphenylboron	370									
Tertiary butyl alcohol					506					
Th				693	693	274				
Thiocyanate	547									
Ti					804					
Trace elements								389		
U				693	932	693 932				
Ungesättigte Verbindungen Unsaturated compounds						497			664	664
Vacuum sublimation device Vakuumsublimations-gerät									406	
Vapor space analysis										18 22 706
Wasser		525								
Wasserstoffperoxyd					438					
Wasserstoffzahl									664	664
Water		525								
Zn	473									
Zr						274				

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52